

---

## Casos de test del demostrador CircularCarbon

---

### E[4.1]. [Informe con la definición de casos de test]



**Autor:** Instituto Tecnológico de la Energía (ITE)

**Dirección:** Avda. Juan de la Cierva 24 (Parque Tecnológico de Valencia)

**Ciudad:** Paterna (Valencia)      **C.P.:** 46980      **País:** España

**Autor:** Instituto de Tecnología Cerámica (ITC)

**Dirección:** Campus Universitario Riu Sec, Avda. Vicent Sos Baynat s/n

**Ciudad:** Castellón de la Plana (Castellón)      **C.P.:** 12006      **País:** España

Este informe se compone de 49 páginas.

Financiado por:

## **ÍNDICE GENERAL**

<b>1</b>	<b>Objetivos del documento.....</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Descripción de los casos de test.....</b>	<b>6</b>
2.1	Descripción de los casos de test para producción de carbón activo a partir de residuos.....	6
2.1.1	Diseño de pruebas preliminares.....	7
2.1.2	Diseño de casos de test.....	9
2.2	Descripción de los casos de test para aplicación de carbón activo en baterías.....	11
2.2.1	Diseño de casos de test.....	11
2.3	Integración del análisis energético en los casos de test.....	13
2.4	Descripción de los casos de test para aplicaciones medioambientales: tratamiento de agua y gases	20
2.4.1	Diseño de los casos de test.....	21
<b>3</b>	<b>Desarrollo de las pruebas.....</b>	<b>25</b>
3.1	Pruebas proceso 1: producción de carbones activados.....	25
3.2	Pruebas proceso 2: Aplicación de carbones activados en aplicaciones energéticas: baterías de estado sólido.....	28
3.3	Pruebas proceso 3: Aplicación del carbón activado en aplicaciones medioambientales.....	30
3.3.1	Aplicación del carbón activo en el tratamiento de aguas residuales.....	30
3.3.2	Aplicación del carbón activado en el tratamiento de gases.....	37
3.4	Pruebas y análisis energético desarrollado de la instalación.....	47

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Procedimiento de obtención de carbones a partir de biomasa. Fuente: ITE .....	6
Figura 2. Horno mufla y horno tubular utilizados en los ensayos preliminares de carbonización-activación en el laboratorio CIRCULARCARBON. Fuente: ITE .....	8
Figura 3. Esquema del proceso de producción de carbón activado en la planta de pirólisis lenta CIRCULARCARBON. Fuente: ITE.....	10
Figura 4. Esquema de ensamblaje de baterías a partir del carbón obtenido a partir de biomasa. Fuente: ITE.....	11
Figura 5. Modelo de datos del sistema digital definidos según las necesidades de análisis. Fuente: ITE. ....	14
Figura 6. Capturas de interfaces de modo ensayo para el Proceso 1. Fuente: ITE. ....	16
Figura 7. Capturas de interfaz de cuadro de mando de análisis energético. Fuente: ITE. ....	17
Figura 8. Toma de medidas alternativas para verificación. Fuente: ITE. ....	18
Figura 9. Ejemplo de etiquetado de tomas eléctricas. Fuente: ITE. ....	18
Figura 10. Ejemplo de consultas realizadas al IIoT y fallo de datos detectado en SCADA. Fuente: ITE....	19
Figura 11. Diseño del sistema de reactores para el tratamiento de aguas residuales con carbón activo	21
Figura 12. <i>Imagen de la astilla de pino reducida en la estufa de secado del laboratorio CIRCULARCARBON.</i> .....	26
Figura 13.. <i>Imagen de la pantalla del software de control de la planta piloto de CIRCULARCARBON.</i> .....	28
Figura 14. Reactores para el tratamiento de aguas residuales con carbón activo .....	31
Figura 15.. Muestras para el análisis de Boro .....	32
Figura 16. Pruebas de validación para la puesta a punto del reactor de adsorción de Boro.....	33
Figura 17. Muestras de para el análisis de Aceites y Grasas (hidrocarburos ligeros).....	34
Figura 18. Pruebas de validación para la puesta a punto del reactor de adsorción de Aceites y Grasas..	35
Figura 19.. Diseño del demostrador compuesto de dos volúmenes diferenciados y su conexión al sistema de análisis de tecnología FTIR.....	38
Figura 20.. Imagen y diagrama del generador de gases húmedos .....	38
Figura 21.. Entorno de validación del demostrador de gases .....	39
Figura 22. Curvas de adsorción para cada condición de la validación del demostrador de gases.....	40
Figura 23. Curvas de adsorción para CHOH en las condiciones óptimas para diferentes concentraciones de entrada.....	41
Figura 24.. Influencia del contenido en humedad de la corriente de gases en la eliminación de CHOH ..	42
Figura 25. Capacidades de adsorción de formaldehído para el carbón comercial en el entorno de validación .....	43
Figura 26.. Entrada del horno 1 de la planta de pavimento de Keraben (izquierda) e instalación del demostrador industrial en la chimenea de humos (derecha) .....	44
Figura 27. Esquema de inyección de CHOH a la corriente de gases procedente de la chimenea de humos de la etapa de cocción de baldosas cerámicas .....	46
Figura 28.. Listado de ensayos de pirólisis realizados. Fuente: ITE.....	47
Figura 29.. Ejemplo de resultados de ensayo. Fuente: ITE .....	48

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Necesidades de análisis energético y uso del SCADA que las cubre en cada caso. Fuente: ITE ..	15
Tabla 2. Ejemplo de registros de algunas de las medidas más importantes. Fuente: ITE.....	19
Tabla 3. Ejemplo de feedback a proveedor de revisiones de funcionamiento del SCADA. Fuente: ITE .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla 4. Pruebas de validación para la puesta a punto del reactor de adsorción de Boro .....	32
Tabla 5. Pruebas de validación para la puesta a punto del reactor de adsorción de Aceites y Grasas .....	34
Tabla 6. Condiciones de ensayo de la comparación de carbón activado para la adsorción de Boro .....	35
Tabla 7. Condiciones de ensayo de la comparación de carbón activado para la adsorción de Aceites y Grasas.....	36
Tabla 8. Tiempo de ruptura para diferentes condiciones de ensayo.....	40
Tabla 9. Resultados de composición de la matriz de gases del horno 1 .....	44
Tabla 10. Casos de test realizados en un entorno industrial.....	46

## 1 Objetivos del documento

El presente documento se corresponde con el entregable “E4.1. Casos de test y desarrollo de pruebas” del proyecto CIRCULARCARBON, el cual contiene la descripción de la definición y el desarrollo de las pruebas llevadas a cabo en el marco del paquete de trabajo “PT4. Pruebas del demostrador”.

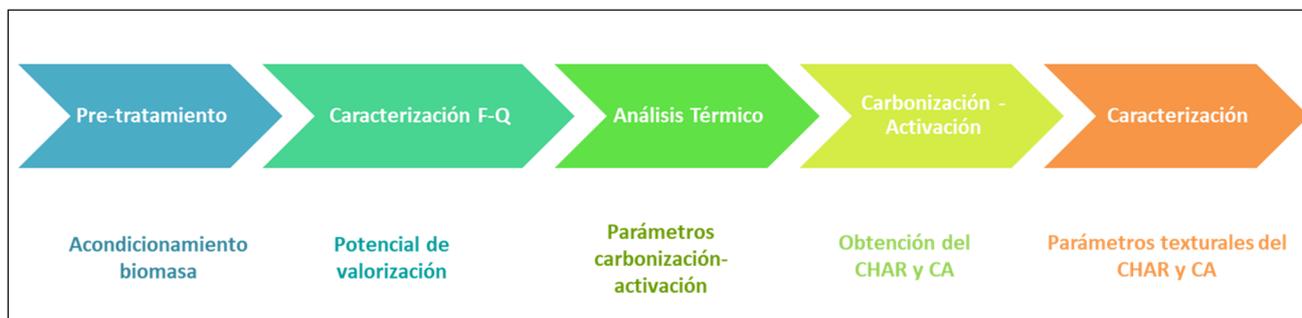
En concreto, en el documento se presenta el trabajo de diseño de los casos de test a llevar a cabo en baterías de pruebas, diseñadas con el objetivo de obtener los resultados objetivo del proyecto como parte de la consecución de éste. Para mayor claridad, la descripción de los casos de test y demás pruebas se han estructurado según cada uno de los tres procesos del Demostrador, al tiempo que el enfoque de análisis energético se describe como un aspecto importante considerado directamente dentro del planteamiento general de desarrollo de los casos de test, si bien su descripción se realiza por separado.

Finalmente, los resultados y conclusiones principales de las pruebas realizadas se desarrollan en el entregable “E4.2 Resultados y conclusiones”

## 2 Descripción de los casos de test

En este apartado se describirán de forma general los casos de test para producción de carbón a partir de residuos y la integración de estos materiales carbonosos como componente en electrodos para baterías. Dichos casos de test han sido diseñados a partir de los Casos de Uso definidos en el PT2, y se corresponden con una batería de pruebas con el objeto de validar que, tras la implementación del demostrador, se han alcanzado los objetivos iniciales.

El carbón producido a partir de residuos se obtiene de la pirolisis de biomasa lignocelulósica. Esta materia prima debe cumplir una serie de especificaciones relacionadas con ciertas propiedades físico-químicas que permiten la obtención de materiales carbonosos con propiedades estándar y permiten la correcta operatividad de todos los equipos involucrados en el proceso. Una vez se ha determinado el potencial de valorización mediante transformación en materiales carbonosos de la materia prima, se lleva a cabo una optimización de las condiciones del proceso a nivel de laboratorio, para a continuación implementar el proceso optimizado a escala piloto, en una planta de pirolisis con capacidad para procesar de 1 a 5 kg/h de materia prima.



**Figura 1. Procedimiento de obtención de carbones a partir de biomasa. Fuente: ITE**

Los materiales carbonosos obtenidos, se utilizan en el desarrollo de tintas para electrodos de baterías. Para ello, estos materiales se integran en el slurry que incorpora todos los componentes del electrodo y se deposita mediante distintas técnicas de impresión en el sustrato conductor. Posteriormente se lleva a cabo la caracterización electroquímica de los electrodos mediante su ensamblaje en forma de celda tipo pouch y el ciclado de las mismas. Tanto la deposición de tintas como el montaje de celda tipo pouch que integra los electrodos, se lleva a cabo en la cámara de guantes para ensamblaje de baterías en atmósfera inerte y libre de agua.

Por otra parte, también se producirán carbones activados para su uso en aplicaciones relacionadas con el medioambiente como es la eliminación de contaminantes en corrientes líquidas y gaseosas por adsorción en carbón activo. Para ello, se producirá un carbón activado a partir del char obtenido de astilla de pino. El proceso de activación del char se llevará a cabo a escala de laboratorio en el horno tubular.

### 2.1 Descripción de los casos de test para producción de carbón activo a partir de residuos

En cuanto al Proceso 1 del Demostrador (producción de carbones activados), en base al conocimiento que posee el área de química aplicada y nuevos materiales del ITE, se han definido los parámetros de operación para la obtención de materiales carbonosos, tales como temperatura del proceso, velocidad de calentamiento, flujo de operación y tiempo de residencia, entre otros.

Así pues, se define un plan de ensayos experimentales a nivel piloto de laboratorio para la obtención, modificación y tratamiento de los materiales carbonosos en función de las aplicaciones, basándose principalmente en las necesidades de los casos de uso definidos en la tarea T2.1.

En el proceso de producción de carbones se han llevado a cabo una serie de pre-tratamientos y análisis de la materia prima para la optimización de las condiciones de operación para la obtención de materiales carbonosos a partir de biomasa lignocelulósica: pre-tratamiento y caracterización de la materia prima, análisis térmico, ensayos preliminares de carbonización-activación y caracterización de los materiales carbonosos obtenidos. Con la información obtenida en los ensayos preliminares realizados a escala de laboratorio, se llevan a cabo los ensayos de carbonización de biomasa en la planta de pirolisis lenta para producción de carbones. Cada una de las etapas y operaciones anteriores se describen a continuación.

### **2.1.1 Diseño de pruebas preliminares**

La **biomasa lignocelulósica** que se utilizará en los casos de test del proyecto CIRCULARCARBON será la **astilla de pino**. Se trata de una biomasa abundante tanto a nivel regional, como nacional, que se genera como residuo en actividades forestales e industriales. Esta biomasa se caracteriza mediante distintos tipos de análisis físico-químicos para evaluar si cumple con las especificaciones de la materia prima para producción de materiales carbonosos.

#### **Determinación de especificaciones carbones para aplicaciones en baterías y tratamiento de aguas y gases**

En primer lugar, con objeto de obtener carbones con propiedades adecuadas se definen las propiedades a alcanzar por el carbón para cada una de las aplicaciones. Para ellos se definen carbones activados comerciales de referencia en cada una de las aplicaciones y se caracterizan con objeto de conseguir las mismas o incluso mejoradas con los carbones sostenibles procedentes de residuos.

#### **Pre-tratamiento y caracterización de astilla de pino**

La astilla de pino, según se recibe, es examinada para determinar si será necesario un tratamiento de pre-secado para eliminar el exceso de humedad que pudiera contener la muestra. En el caso de la astilla de pino no es necesario ya que la muestra no presenta exceso de humedad evidente. Por tanto, la muestra pasa a reducción del tamaño de partícula para su caracterización en posteriores análisis.

Una vez reducido el tamaño de partícula se lleva a cabo la caracterización de la astilla de pino mediante análisis físico-químico, con el fin de determinar si la biomasa de partida cumple con las especificaciones requeridas para la materia prima para producción de carbón activado. Se utilizan procedimientos de análisis químico para determinar la composición estructural y el contenido en C, H, N, Cl y S; para la determinación del contenido en humedad y el contenido en cenizas y materia volátil se utilizan procedimientos de análisis térmico.

#### **Análisis Termo-Gravimétrico (TGA)**

El análisis termo-gravimétrico permite obtener los perfiles térmicos de la astilla de pino en distintas condiciones. Dependiendo del tipo de ensayo y de la atmósfera utilizada en el mismo se obtiene la información necesaria para seleccionar las condiciones de operación en la carbonización y activación de la biomasa; en este caso en particular para la carbonización de la astilla de pino.

Los perfiles térmicos que se han obtenido son los siguientes:

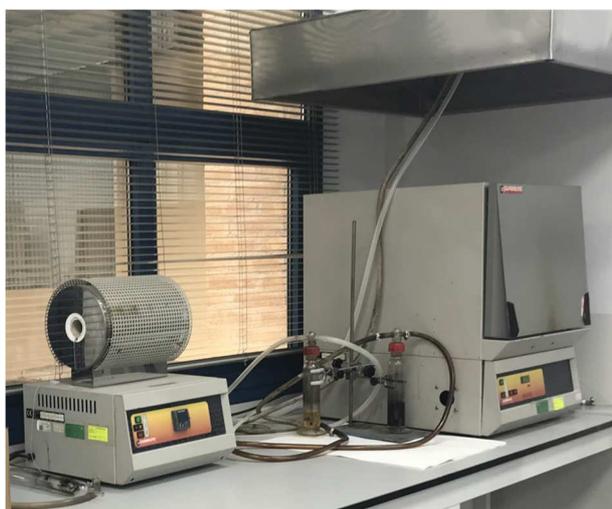
- Perfil térmico en  $N_2$  en todo el rango de T para seleccionar la T de carbonización y evaluar la estabilidad del material obtenido a la T seleccionada.
- Perfil térmico en  $CO_2$  para seleccionar las condiciones de activación cuando se desea desarrollar porosidad adicional.

Una vez seleccionadas las condiciones para la transformación de la astilla de pino en char y/o carbón activado, se llevan a cabo los ensayos preliminares a escala de laboratorio en las condiciones determinadas.

### **Ensayos preliminares de carbonización-activación**

En primer lugar, antes de la carbonización de la astilla de pino, se realiza un pre-secado para eliminar humedad de la muestra. A continuación se lleva a cabo la carbonización de la astilla, según las condiciones seleccionadas en el análisis TGA, mediante la cual se obtiene el char. El proceso termoquímico se lleva a cabo a escala de laboratorio utilizando un horno mufla. El proceso consta de varias etapas:

- Carga de muestra e inertización
- Calentamiento de la muestra.
- Residencia de la muestra a la T de carbonización seleccionada
- Enfriamiento.
- Recogida de material carbonoso
- Almacenamiento y caracterización físico-química de la muestra carbonosa



**Figura 2. Horno mufla y horno tubular utilizados en los ensayos preliminares de carbonización-activación en el laboratorio CIRCULARCARBON. Fuente: ITE**

En el caso de aplicaciones como por ejemplo la aplicación en medioambiente, es necesario el desarrollo de porosidad adicional. El proceso se lleva a cabo en el horno tubular y consta de varias etapas similares a las de la fase de carbonización:

- Carga de muestra e inertización del sistema.
- Calentamiento de la muestra hasta la T determinada.

- Activación de la muestra a la T de activación
- Enfriamiento.
- Recogida del carbón activado
- Almacenamiento y caracterización físico-química del carbón activado obtenido

### **2.1.2 Diseño de casos de test**

Los casos de test se han diseñado para la obtención de char a partir de astilla de pino en la planta piloto de pirolisis lenta (proceso 1). El char obtenido, se caracterizará y se utilizará en el desarrollo de ánodos para baterías.

#### **Ensayos de producción en planta de pirolisis lenta**

Los ensayos en la planta piloto de pirolisis se han llevado a cabo utilizando astilla de pino como materia prima. Previamente a la obtención del char a partir de la astilla de pino, se ha llevado a cabo un calibrado de la planta con la biomasa de trabajo seleccionada. Este calibrado es necesario para establecer el caudal de alimentación de biomasa relacionándolo con la velocidad de giro de los motores de los tornillos de alimentación. Además el calibrado evita problemas de atascamiento de la planta durante la alimentación de la misma ya que el mismo también sirve para determinar el tamaño óptimo de trabajo de la biomasa de partida.

Una vez calibrada la planta de pirolisis para la biomasa de trabajo, se procede al ensayo de producción de carbón. El ensayo consta de 3 etapas: preparación de biomasa, acondicionamiento del reactor y pirolisis de biomasa.

#### ***Preparación de la biomasa***

La biomasa de trabajo se reduce al tamaño de partícula seleccionado para trabajar en la planta piloto. Antes de introducir la biomasa en la tolva de alimentación, se somete a un pre-secado durante al menos 24 h utilizando una estufa de convección forzada por aire. De esta manera se elimina la humedad que haya podido absorber la muestra durante su almacenamiento y que podría provocar el apelmazamiento de la muestra en la tolva o en los tornillos de dosificación.

#### ***Acondicionamiento del reactor***

Antes de introducir la biomasa en la tolva de alimentación, se debe acondicionar la planta para operación.. Esta etapa de acondicionamiento necesita de varias horas hasta alcanzar y estabilizar las T de trabajo.



**Figura 3. Esquema del proceso de producción de carbón activado en la planta de pirólisis lenta CIRCULARCARBON. Fuente: ITE**

### *Pirólisis de astilla de pino*

Una vez alcanzadas la T de trabajo del horno y depósitos de char y bioaceite, se lleva a cabo la reacción de pirólisis. Esta etapa consta de varias fases que se detallan a continuación:

- **Carga de biomasa e inertización:** introducción de la biomasa en la tolva de alimentación e inertización de toda la planta.
- **Alimentación de biomasa – Pirólisis:** una vez se ha inertizado la planta, comienza la alimentación de biomasa al horno mediante los tornillos de dosificación. La velocidad de giro de los mismos establece el caudal de alimentación de materia prima al horno. Una vez la biomasa comienza a llegar al horno, empieza la reacción de pirólisis de la astilla de pino. La entrada de la biomasa en el horno produce un aumento en el caudal de gases a la salida del reactor. De esta manera se puede conocer el momento exacto en el que se inicia la carbonización.
- **Pirólisis - Vaciado:** Una vez se ha vaciado la tolva de alimentación de biomasa, se para la alimentación del horno y se deja proceder la pirólisis de la astilla que se ha alimentado a la vez que se produce el vaciado del horno y se recoge todo el char producido durante el proceso.
- **Enfriamiento:** cuando la pirólisis de la biomasa alimentada ha finalizado, el caudal de gases de salida vuelve al valor inicial. Entonces se apaga el horno y los depósitos de char y bioaceite para proceder a la disminución de su temperatura.
- **Recogida de productos:** una vez se ha enfriado tanto el horno como los depósitos de char y bioaceite, se procede a la recogida de ambos productos para su posterior análisis y caracterización.

El char obtenido en la planta de pirólisis lenta a partir de astilla de pino, se utilizará posteriormente en el proceso 2, en la producción de ánodos para baterías de Litio.

## 2.2 Descripción de los casos de test para aplicación de carbón activo en baterías

En cuanto al proceso 2 que tiene como objetivo el testeo de los carbones activados como electrodos de baterías solidas de litio, se determinarán un plan de ensayos que contemplará 3 fases del proceso: 1) Ensayos físico-químicos que determinen si la materias prima (carbón activado) obtenido cumple las especificaciones necesarias para su aplicación en baterías solidas; 2) Caracterización físico-química y electroquímica de los electrodos obtenidos y 3) Integración junto con otros componentes de la baterías en celda pouch y evaluación del comportamiento del electrodo en celda completa mediante ensayos de carga-descarga y espectroscopia de impedancia.

El char obtenido a partir de la astilla de pino en la planta de pirolisis lenta, se emplea como componente en el desarrollo de ánodos para baterías de litio. Para llevar a cabo la integración del carbón obtenido en la planta de pirolisis como componente en ánodos de baterías, se implementan las etapas siguientes: determinación de especificaciones y acondicionamiento, desarrollo de electrodos y ensamblaje de celdas.

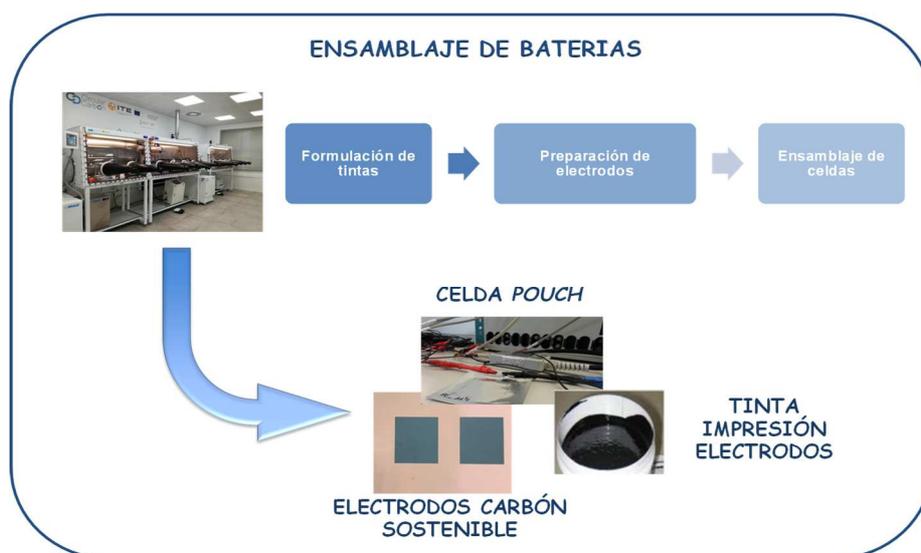


Figura 4. Esquema de ensamblaje de baterías a partir del carbón obtenido a partir de biomasa. Fuente: ITE

La caracterización físico-química del material carbonoso obtenido definirá la adecuación del material para la aplicación energética seleccionada. Tras la caracterización físico-química, se lleva a cabo el acondicionamiento de la muestra y el desarrollo de los electrodos utilizando técnicas de deposición de electrodos de casting e impresión por serigrafía y por último, con los mejores electrodos desarrollados se ensamblarán las celdas tipo *pouch*, todo en la atmósfera inerte proporcionada por la caja de guantes. Una vez ensambladas las celdas se lleva a cabo el testeo electroquímico de las mismas.

### 2.2.1 *Diseño de casos de test*

En este punto se describen las distintas etapas que se llevan a cabo en el caso de test de producción de carbón activo para baterías. En este caso, el objetivo es utilizar el material carbonoso obtenido en la planta de pirolisis lenta a partir de astilla de pino, como componente en la formulación de electrodos para baterías de Litio.

## **Determinación de especificaciones del electrodo y acondicionamiento de materias primas**

El objetivo de esta etapa es determinar las especificaciones del electrodo a preparar para seleccionar componentes y composición y acondicionar las materias primas para la preparación del mismo. Se determinan especificaciones objeto del electrodo como: conductividad eléctrica, capacidad específica, capacidad volumétrica, etc. En base a estas especificaciones se determina la composición del electrodo, formulación, cantidad de aditivos, materia activa a pesar, etc. Las materias primas que formarán parte del electrodo, es decir, carbón activado, aditivos... se reducen al tamaño de partícula adecuado (molienda en seco y tamizado) y se secan para eliminar la humedad.

### **Desarrollo de electrodos**

Una vez caracterizado el char se prepara el electrodo. Para ello, en primer lugar, se realiza la formulación y preparación del slurry, es decir, la mezcla de los materiales que componen el electrodo. Los componentes se mezclan en agua usando un molino de bolas. Una vez obtenido el slurry se reserva una parte para determinar su viscosidad. En caso de que la viscosidad no estuviera en el rango óptimo, ésta debe ajustarse con disolvente.

A continuación, se realiza la deposición del slurry sobre el colector de cobre mediante dos técnicas de deposición: serigrafía y casting.

Una vez depositado el slurry, los electrodos se secan en estufa. Una vez secos los electrodos se les mide el espesor, se troquelan, y se someten a otra etapa de secado en atmósfera inerte a T más alta. Tras el segundo secado, los electrodos se transfieren a la cámara de guantes donde las condiciones de humedad y oxígeno están controladas .

### **Ensamblaje de celdas**

En el interior de la cámara de guantes los electrodos desarrollados se integran en el interior de una celda tipo *pouch* y se obtiene una celda compuesta por cátodo, ánodo, separador y electrolito. La celda se sella en el interior de la cámara de guantes.

El último paso es la caracterización electroquímica de la celda, y por tanto, del electrodo obtenido. La caracterización electroquímica se realiza mediante espectroscopía de impedancia electroquímica para determinar si el montaje de la celda es el adecuado y poder calcular la resistencia interna de la celda. También se somete a la celda a ciclos de carga y descarga a distintos valores de C-rate. De esta forma se determinan parámetros electroquímicos como la capacidad y ciclabilidad del electrodo.

### 2.3 Integración del análisis energético en los casos de test

Tal y como se ha descrito en el entregable E3.1 de descripción del demostrador, se ha realizado un planteamiento de análisis energético continuo en el piloto, de manera que la integración del análisis energético en el diseño de casos de test se realiza desde la comprensión profunda del funcionamiento operativo del Demostrador y los procedimientos asociados, que condicionan la maquinaria y los recursos puestos en juego para el correcto desarrollo del proceso. Conviene remarcar que se ha abarcado el análisis energético de los procesos implementados en las instalaciones de ITE (Esto es, el proceso 1 y proceso 2) por resultar procesos de fabricación en los que la energía resulta de importancia como recurso a considerar. Por otro lado, también es importante diferenciar el proceso 1, de producción de carbón activo, como proceso intensivo energéticamente, siendo en este sentido el proceso 2, de empleo de carbón activo en baterías, de menor consumo energético general, y de un carácter más continuo. No obstante, los casos de uso recogen las particularidades del proceso y así han sido tenidas en cuenta en el planteamiento del análisis energético. El SCADA energético es la herramienta fundamental desarrollada en el proyecto para dar respuesta a estas necesidades de análisis, fundamentalmente a través de las siguientes funcionalidades ya descritas previamente en el entregable E3.1:

- **F.1:** Monitorización energética del piloto, incluyendo consulta de registros seleccionables y filtrables
- **F.2:** Trazabilidad energética de proceso y cálculo de huella energética aplicada a los procesos 1 y 2 en sus etapas productivas principales
- **F.3:** Análisis energético continuo del funcionamiento del demostrador teniendo en cuenta la agregación de indicadores, consumos y cálculos e incluyendo el estudio de aportación renovable en continuo.

En este sentido, el sistema SCADA ha sido diseñado para dar soporte en todo momento a las necesidades del demostrador en cuanto a los planteamientos de eficiencia energética y análisis energético de su funcionamiento se refiere, teniendo en cuenta la versatilidad e innovación de los procesos desarrollados en el Demostrador, así como la necesidad de que el sistema sea robusto y semi-automático, garantizando la reproducibilidad de los análisis de manera sistemática en cada uno de los ensayos y a lo largo de todo el uso del Demostrador.

A continuación se muestra el modelo de datos desarrollado como parte de las especificaciones del Sistema Digital en que se desarrolla el SCADA:

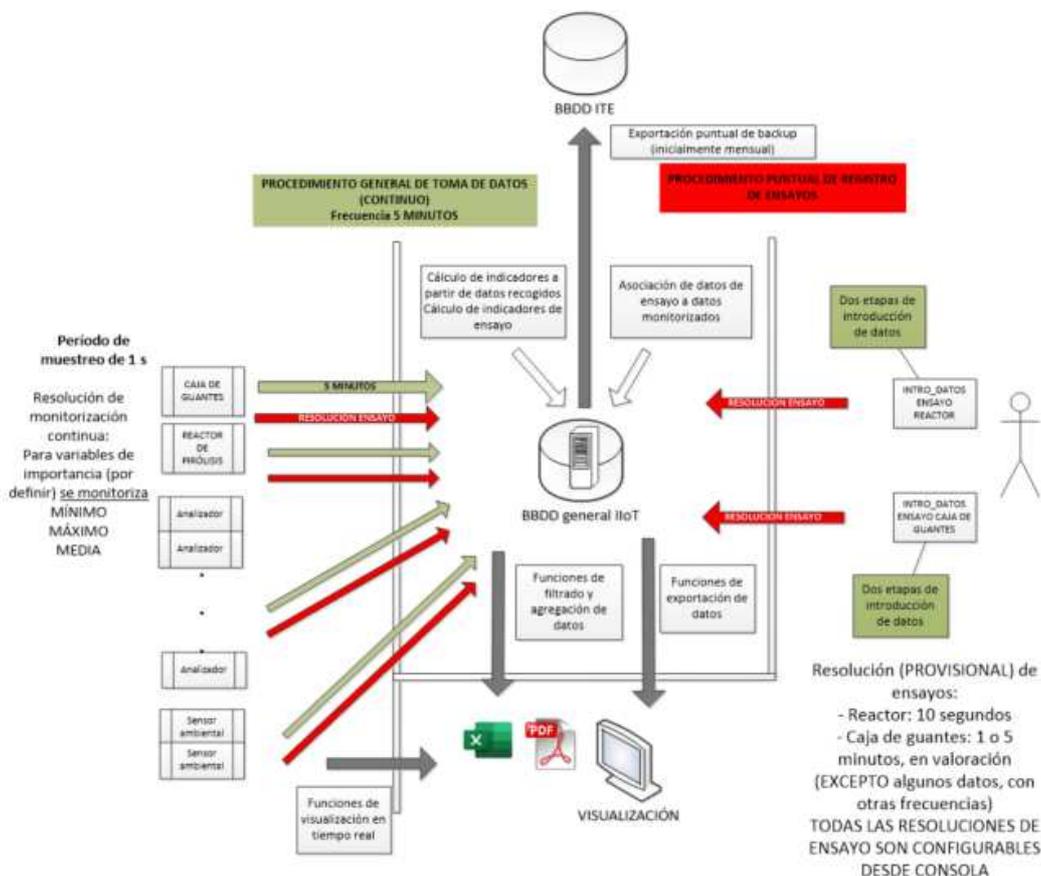


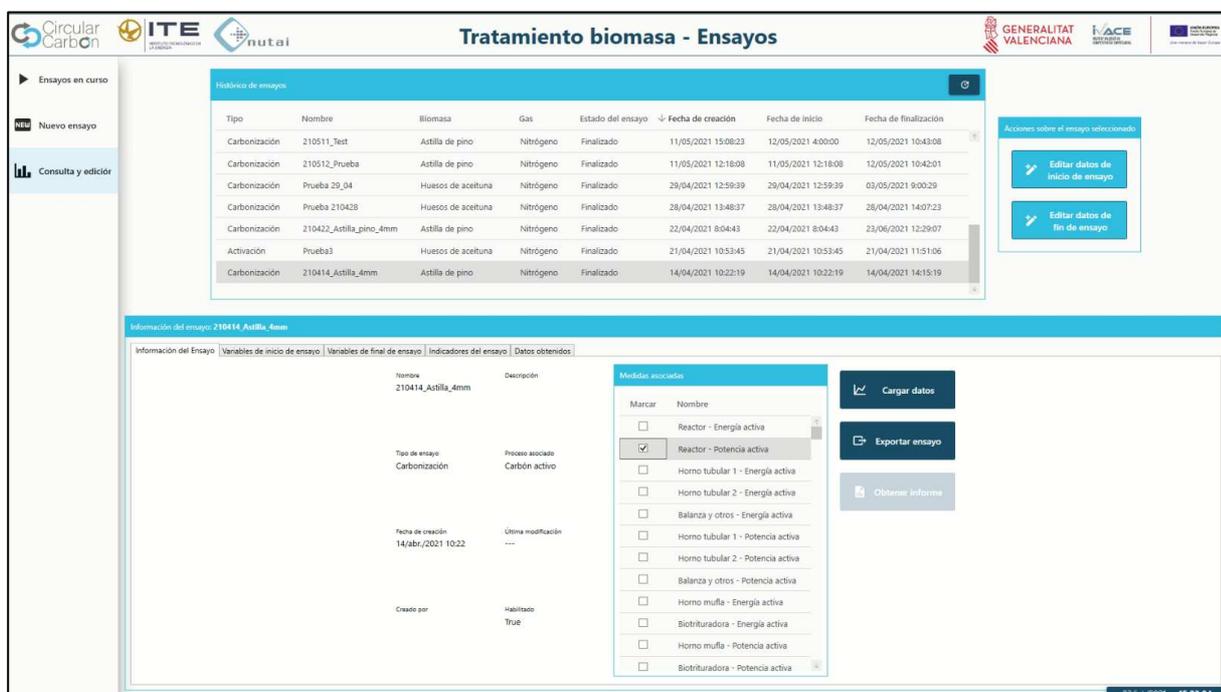
Figura 5. Modelo de datos del sistema digital definidos según las necesidades de análisis. Fuente: ITE.

La siguiente tabla resume la importancia y relación de cada una de las funcionalidades del SCADA con las necesidades planteadas en los casos de uso diseñados:

**Tabla 1. Necesidades de análisis energético y uso del SCADA que las cubre en cada caso. Fuente: ITE**

Necesidad definida por el Caso de Test	Uso del SCADA	Funcionalidad asociada
Definición y cálculo de la huella energética del carbón activo asociado a los casos de Test del Proceso 1: Fabricación de carbón activo	El SCADA dispone de un “Modo ensayo” que permite registrar biomasas/residuos en el sistema así como sus características de entrada. Una vez desarrollado el Caso de Test concreto, el propio sistema almacena y estructura la información energética asociada, la asocia a las variables productivas, pide resultados del Caso de Test y calcula indicadores relevantes de proceso.	La funcionalidad asociada es la F2, la cual está enteramente asociada al modo ensayo. Los modos ensayo están diseñados para recoger información de detalle (mayor grado de resolución) del proceso y el consumo energético, y asociarla a información de materiales de entrada y productos obtenidos de proceso
Definición y cálculo de la huella energética del carbón activo asociado a los casos de Test del Proceso 2: Fabricación de carbón activo	Similar a la necesidad anterior, con la salvedad de que el modo ensayo ha sido convenientemente diseñado teniendo en cuenta las particularidades y el carácter discontinuo y complejo del proceso productivo de celdas de batería.	La funcionalidad asociada es la F2, la cual está enteramente asociada al modo ensayo. Los modos ensayo están diseñados para recoger información de detalle (mayor grado de resolución) del proceso y el consumo energético, y asociarla a información de materiales de entrada y productos obtenidos de proceso
Análisis de impacto de variables en el proceso	El SCADA, a través de los registros almacenados a través del “Modo ensayo”, permite comparar el impacto de las distintas variables en el consumo energético mediante la formulación de distintas pruebas.	La funcionalidad asociada es la F2, la cual está enteramente asociada al modo ensayo, a través de la inclusión de las variables de la biomasa de entrada, la configuración del proceso, y el producto obtenido
Monitorización energética horizontal de todos los consumos del proceso	El SCADA dispone de una herramienta específica desarrollada en interfaz para maximizar las posibilidades de consulta a la base de datos general del Sistema Digital, incluyendo filtros, representación simultánea de curvas, capacidad de exportación en ficheros .csv, etc. Además, el SCADA integra en su funcionamiento objetos gráficos y cuadros de mando dedicados al seguimiento del proceso en tiempo real.	La funcionalidad asociada es la F1, fundamentalmente a través de la citada herramienta. La monitorización energética puede darse, tal y como se describe:  <u>En tiempo real</u> , mediante visualización y supervisión directa de los cuadros de mando  <u>En diferido</u> , mediante consulta de base de datos
Análisis energético a nivel de todo el demostrador	EL SCADA dispone de cuadros de mando y gráficos específicos que recogen, calculan y muestran información agregada del funcionamiento global y de detalle.	Los cuadros de mando sirven para una evaluación continuada del demostrador, permitiendo evaluar su rendimiento energético global, el balance por etapas, la visualización de indicadores productivos, etc. En el diseño se ha tenido en cuenta que resultara representativo de un SCADA industrial, con las ventajas y utilidades correspondientes que lleva asociado
Análisis continuo de impacto renovable	El análisis continuo de integración renovable se realiza mediante el gráfico de sectores fruto del balance horario considerado. Para más información, consultar el entregable E3	El análisis continuo renovable integrado en el SCADA tiene en cuenta el consumo global así como la capacidad de cargar curvas de generación para las tecnologías seleccionadas que permitan adaptar la generación renovable a la demanda.

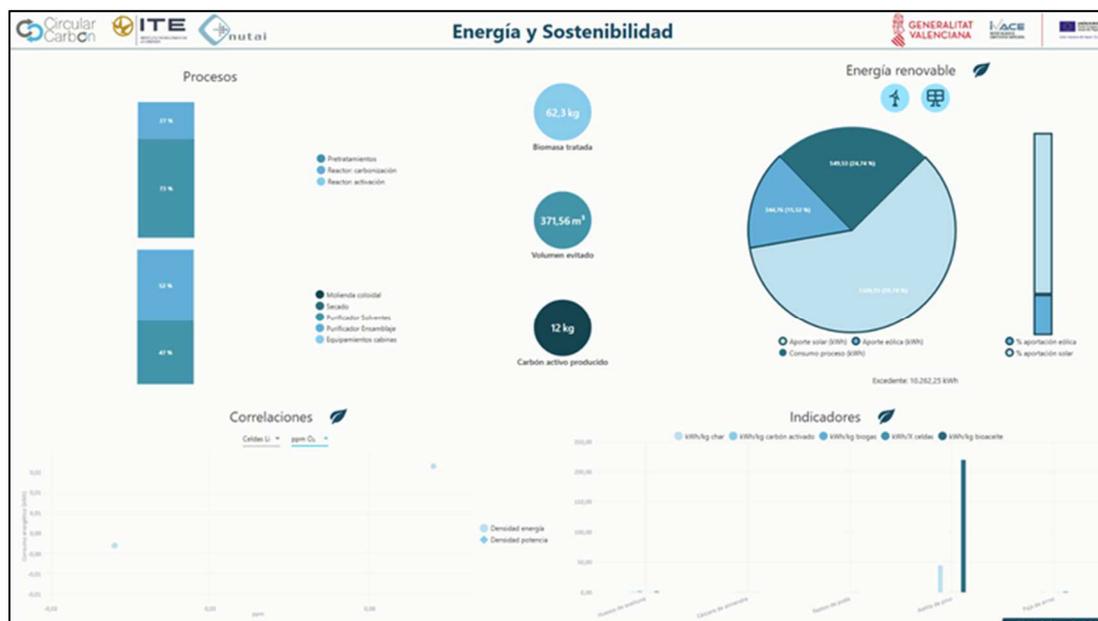
En la siguiente figura se pueden apreciar las interfaces diseñadas y desarrolladas para el *modo ensayo*, que permiten registrar nuevos ensayos, asociar parámetros de material de entrada y productos de salida a dichos ensayos, y almacenar dicha información junto a los indicadores energéticos y productivos de rendimiento del proceso automáticamente calculados:



**Figura 6. Capturas de interfaces de modo ensayo para el Proceso 1. Fuente: ITE.**

En la figura anterior se puede apreciar una serie de ensayos de pruebas de ajuste, tanto a nivel de comunicaciones y cálculo energético, como a nivel de adecuación a los casos de test, que serán convenientemente descritas en la sección correspondiente del apartado 5.

Por otro lado, la consultas de monitorización se realizan mediante la siguiente interfaz, tanto en tiempo real como en diferido, mediante los cuadros de energía y sostenibilidad y energía:



**Figura 7. Capturas de interfaz de cuadro de mando de análisis energético. Fuente: ITE.**

### Pruebas de comunicaciones de detalle y consolidación de datos y cálculos

En el contexto anterior se ha diseñado y realizado una batería de pruebas de comunicaciones en detalle y ajuste de parámetros y variables para garantizar el correcto funcionamiento del sistema digital en el escenario de ensayos de obtención y aplicación de carbón activo, ya que al trabajar con tanta variedad, tipología, detalle y características de datos, la solidez de estos y su consolidación en los sistemas de análisis resulta fundamental. En este apartado se describen las pruebas de consolidación de datos por estar directamente relacionadas con la funcionalidad del análisis energético, mientras que las pruebas de funcionamiento, ajuste y resultados de análisis de ensayo se describen en el apartado 5.

Las pruebas de consolidación de datos han consistido en:

- 1) Revisión de conexiones y configuración de elementos físicos instalados en el PT3
- 2) Comprobación sistemática de medidas del sistema físico
- 3) Comprobación recepción y tratamiento de datos en el IIoT y SCADA

En los puntos 1 y 2 se ha realizado una revisión detallada de las conexiones y la configuración de los elementos físicos de medida, tanto de toma de datos ambientales, como las conexiones con los servidores de los procesos y los analizadores eléctricos instalados. En algunos casos, además, para comprobar y contrastar las medidas obtenidas por el analizador o sensor correspondiente se realizaron medidas alternativas al lado de los sensores correspondientes o en los bornes de los consumos que mide cada analizador, empleando medidores adecuados en cada caso:



**Figura 8. Toma de medidas alternativas para verificación. Fuente: ITE.**

Las tomas eléctricas, además, fueron etiquetadas según el consumo que se debe conectar en cada una de ellas para facilitar su interpretación, como se aprecia en la siguiente figura:



**Figura 9. Ejemplo de etiquetado de tomas eléctricas. Fuente: ITE.**

En el punto 3 se aseguró que los datos se recibían y trataban correctamente por el sistema IIoT y el SCADA. En las siguientes imágenes se pueden ver algunas de las pruebas y fallos detectados, que fueron corregidos

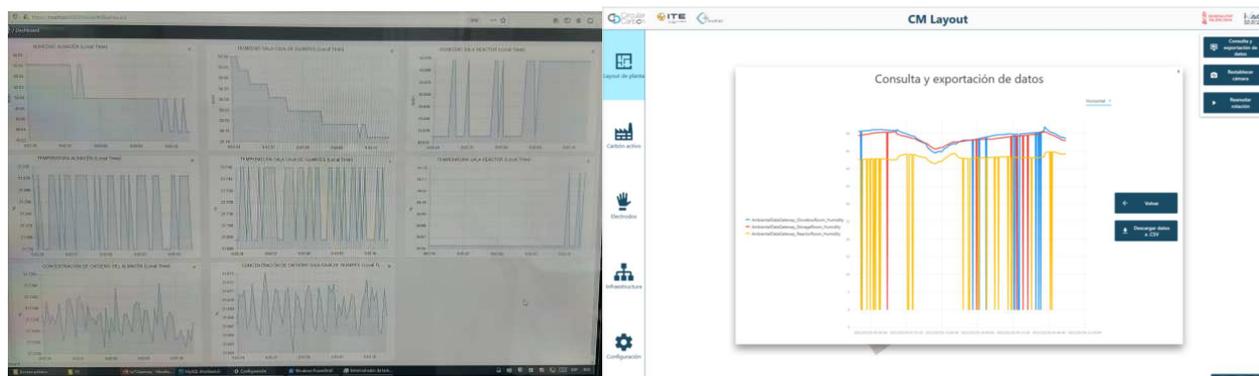


Figura 10. Ejemplo de consultas realizadas al IIoT y fallo de datos detectado en SCADA. Fuente: ITE.

La siguiente tabla es un extracto que refleja los valores obtenidos a través de un plan de medidas estructurado abarcando los puntos 1, 2 y 3, así como las posibles desviaciones detectadas (a solventar con el proveedor) y la tipología de consumos analizados:

Tabla 2. Ejemplo de registros de algunas de las medidas más importantes. Fuente: ITE

Punto de medida	Tipo de consumo	Magnitud	Valor nominal	Valor-rango operativo esperable	MEDIDAS			
					Valor medido en campo	Valor observado en analizador (Si procede)	Valor recibido IoT	Valor recibido SCADA
Estufa de secado	TRI	Potencia	7 kW	50-70 %		5,7 (2, 1'8 y 1'7 kW)	0,95 kW (Por fase da 3,4, 3 y 2,9 kW)	0,95 kW
		Fase 1	x	x		Entre 30 y 1800 W		Entre 50 y 1800 W
Estufa de secado	TRI	Intensidad	x	x		0,12-4 A		
		Intensidad (Fase)	x	x		F1 entre 0,1 y 4,7 A	F1 entre 0,1 y 0,6 A	
Estufa de secado	TRI	Voltaje fase neutro	x	x	222/225/227	222/226/225	224,7/225/226	
Estufa de secado	TRI	Voltaje fase neutro	x	x	387/390/	390/392		
Estufa de secado	TRI	Frecuencia	50 Hz	49-51 Hz		50 Hz	49,97	
Molino de cuchillas	TRI	Potencia	3 kW	50-70 %				
Molino de cuchillas	TRI	Intensidad						
Molino de cuchillas	TRI	Voltaje						
Molino de cuchillas	TRI	Frecuencia	50 Hz	49-51 Hz				
Biotrituradora	MONO	Potencia	2 kW	50-70 %		50 W	50 W	
Biotrituradora	MONO	Intensidad			0,3 / 0,32	0,32	0,053	
Biotrituradora	MONO	Voltaje			228 / 227 V	224-225	227	
Biotrituradora	TRI	Frecuencia	50 Hz	49-51 Hz	50 / 50		49,9	
Horno Mufla	MONO	Potencia	7,5 kW	50-70 %		5 kw	4,6 kw	
Horno Mufla	MONO	Intensidad			27,6	26,6		
Horno Mufla	MONO					6,21		
Horno Mufla	MONO	Voltaje			226	224	227	
Horno Mufla	MONO	Frecuencia	50 Hz	49-51 Hz	50	50		

Por otro lado, dada la complejidad del sistema SCADA energético y sus necesidades de usabilidad y formato, ha sido necesario realizar un proceso de reporte y corrección iterativa de errores y fallos de funcionalidad del SCADA mediante un testeo continuo y transmisión de feedback al proveedor.

## 2.4 Descripción de los casos de test para aplicaciones medioambientales: tratamiento de agua y gases

Las aplicaciones medioambientales se han dividido en dos tipologías: tratamiento de aguas y tratamiento de corrientes gaseosas. La aplicación industrial se ha realizado sobre dos industrias representativas del tejido productivo de la **Comunitat Valenciana** como son **petroquímica y cerámica en el caso del tratamiento de aguas residuales industriales**. En el caso de los gases se han definido casos de test para su aplicación en corrientes procedentes de etapas de alta temperatura de la **industria cerámica**.

El responsable del desarrollo de esta parte del proyecto ha sido ITC-AICE desde el área de sostenibilidad. Han colaborado como empresas industriales para llevar a cabo la campaña de testeo las siguientes:

- Como representante de la industria petroquímica: BP
- Como representante de la industria cerámica: Keraben del grupo Victoria Ceramics Spain

La cooperación con las empresas para este punto ha sido clave al permitir acercar la solución propuesta a la problemática de la industria que presenta cada una de las corrientes a tratar, bien sean gaseosas o líquidas mediante la aplicación de carbones activos de origen circular.

El diseño de las campañas de testeo se ha realizado conjuntamente entre el equipo de trabajo del ITC y las respectivas personas asignadas por cada empresa. Se han definido las necesidades de cada una de las aplicaciones industriales junto con el tipo de carbones a ensayar. También se han tenido en cuenta las características de diseño de los reactores de adsorción desarrollados a lo largo del proyecto.

### **Tratamiento de aguas**

Como se ha comentado, para el tratamiento de aguas residuales industriales se han abordado dos tipos de industria y se ha centrado el estudio en sus contaminantes clave para cada tipo de agua. Es decir:

- **Industria cerámica**: eliminación del **boro**. Entre los compuestos presentes en las aguas residuales de la industria cerámica unos de los más conflictivos, es el boro y sus compuestos; además de ocasionar problemas en la fabricación de baldosas también presente dificultad en su eliminación del agua (altamente soluble). El boro es un elemento dañino para el medio ambiente, su límite de vertido está en 3mg/l (Ley 5/2002, de 3 de junio). La eliminación del B se suele hacer por sistemas de intercambio iónico y/o osmosis inversa que son sistemas costosos, por el objetivo es buscar alternativas eficientes y sostenibles.
- **Industria petroquímica**: eliminación de aceites y grasas (hidrocarburos ligeros), cuyo límite de vertido es de 15 mg/l (Ley 5/2002, de 3 de junio). Estos son unos los contaminantes de mayor presencia en las aguas residuales de esta industria, la eliminación de estos son sistemas costosos por lo que el objetivo es buscar alternativas más eficientes y sostenibles.

### **Tratamiento de gases**

La aplicación de carbones activados de origen circular desarrollados en el seno del proyecto se ha realizado en la industria de fabricación de baldosas cerámicas. Este proceso presenta etapas de

fabricación que tienen lugar a alta temperatura y donde se ponen en contacto las piezas conformadas para que tenga lugar sobre ellas diferentes reacciones fisicoquímicas que le confieren las características técnicas y estéticas determinadas. En esta etapa de alta temperatura se generan gases calientes que presentan en su composición compuestos orgánicos volátiles (COVs). El principal interés de la utilización de carbones activos es para el tratamiento de los gases de carácter orgánico generados en la etapa de cocción. En concreto se han estudiado los siguientes COV:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  y  $\text{CH}_2\text{O}$ . El objetivo de las pruebas es analizar la viabilidad de usar el carbón para tratar esta corriente de gases y conocer el rendimiento de purificación del mismo.

### 2.4.1 Diseño de los casos de test

#### Tratamiento de aguas

La aplicación del carbón activo de CIRCULARCARBON (**CACC**) para el tratamiento de aguas se ha hecho para dos tipos de aguas residuales industriales (cerámica y petroquímica).

Para ello se seleccionó un carbón activo comercial-CAC válido para esta aplicación (descrito en el entregable E.2.1) con el que se puso a punto los reactores de tratamiento de aguas uno para el boro y otro para aceites y grasas. Tras su puesta a punto se han tratado las aguas residuales descritas con el CAC y posteriormente se ha repetido los ensayos en igual de condiciones con el CACC, con el objetivo de hacer una comparativa de rendimiento del CAC con el rendimiento del CACC y determinar la viabilidad de usar este nuevo GACC para este uso ambiental.

El diseño de los reactores de tratamiento de aguas:

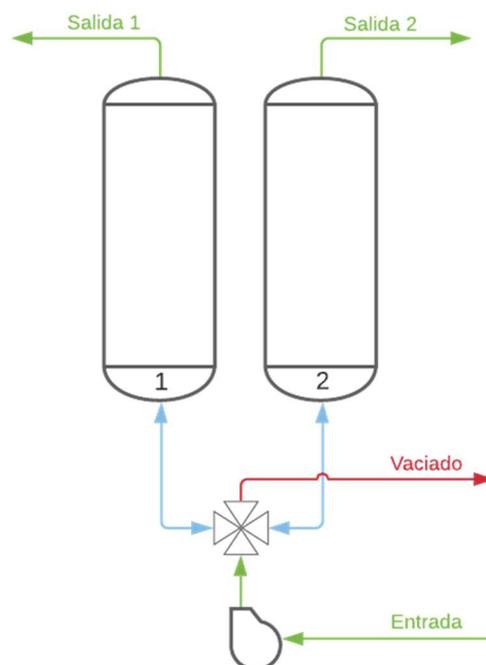


Figura 11. Diseño del sistema de reactores para el tratamiento de aguas residuales con carbón activo

## A. Condiciones de ensayo de la comparación de carbón activado para la adsorción de Boro

Tipo de carbón activado	Comercial
Altura lecho (cm)	60
Diámetro lecho (cm <sup>2</sup> )	8.04
Cantidad carbón activado (g)	250
Caudal (ml/min)	5
Velocidad superficial (m/h)	0.4
Concentración inicial Boro (mg/l)	6.19

## B. Condiciones de ensayo de la comparación de carbón activado para la adsorción de Aceites y Grasas (AG)

Tipo de carbón activado	Comercial
Altura lecho (cm)	20
Diámetro lecho (cm <sup>2</sup> )	8.04
Cantidad carbón activado (g)	80
Caudal (ml/min)	125
Velocidad superficial (m/h)	9.3
Concentración inicial AG (mg/l)	11

En la siguiente figura se muestran las especificaciones del carbón comercial usado para el tratamiento de aguas residuales industriales:

CARBÓN	Parámetros texturales				Parámetros fisico-químicos				
	$S_{het}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Tipología de isoterma *	$V_{mic}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$S_{ext}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Humedad (%)	Cenizas (%)	Densidad* (kg m <sup>-3</sup> )	Morfología	pH
CAR_AGUA_CC	789	I-IV	0,21	357	2,8	12,6	490	Granular	10

Este carbón comercial presenta un carácter básico con un pH de contacto de 10,03 y un punto de carga cero (PZC) de 8,2; tiene una isoterma de adsorción de nitrógeno de tipo I-IV, lo que indica la presencia de micro- y mesoporos en su estructura y un contenido de cenizas 12,6% típico de carbones bituminosos.

Los detalles de las pruebas llevadas a cabo se han recogido someramente en el presente entregable en puntos posteriores.

## Tratamiento de gases

El objetivo principal de esta parte del proyecto es poder realizar una comparativa del rendimiento de los carbones activados de origen circular con carbones comerciales diseñados para las diferentes aplicaciones de interés. En el caso de los COV, se ha seleccionado un carbón denominado CAR\_GASES\_CC, mientras que el carbón circular ha sido el MOD\_5.

El reactor diseñado en CIRCULARCARBON se ha utilizado para el tratamiento de gases mediante la utilización del carbón circular y el carbón comercial. La primera parte de los test ha servido para realizar la validación del diseño del reactor desarrollada en el proyecto, mientras que en la segunda parte se han realizado ensayos utilizando para ello una corriente de gases de origen industrial donde se han instalado los equipos necesarios para llevar a cabo las pruebas previstas. Los equipos instalados han incluido el sistema reactor en sí, el sistema de extracción de gases desde la chimenea de evacuación industrial hasta el sistema reactor y el sistema de análisis de gases. El diseño del demostrador de gases para un caudal de aspiración que varía desde los 5 hasta los 25 l/min, lo que equivale a una velocidad y tiempo de contacto de 0.04-0.22 m/s y 4.6-0.9 s, respectivamente.

### 3 Desarrollo de las pruebas

#### 3.1 Pruebas proceso 1: producción de carbones activados

##### **Pre-tratamiento y caracterización de la biomasa de partida: astilla de pino**

La astilla de pino se somete a un proceso de reducción de tamaño antes de su caracterización y de los ensayos de producción de materiales carbonosos. Para los ensayos preliminares de carbonización-activación llevados a cabo en mufla, se ha reducido la astilla de pino a un tamaño por debajo de 1 mm. En el caso de la astilla de pino para la producción de carbones en la planta de pirolisis lenta, el tamaño de partícula se ha reducido por debajo de 4 mm.

La caracterización de la biomasa de partida se lleva a cabo evaluando los parámetros físico-químicos siguientes:

- **Humedad:** la humedad se determina utilizando una termobalanza donde se coloca 1 g de la muestra reducida. El porcentaje final registrado corresponde al porcentaje en humedad de la muestra.
- **Contenido en cenizas:** el contenido en cenizas se determina mediante un ensayo térmico en mufla. De la diferencia de peso de los crisoles antes y después del proceso térmico y el contenido en humedad de la astilla de pino se calcula el porcentaje en cenizas de la muestra de astilla de pino.
- **Contenido en materia volátil:** el contenido en materia volátil se determina mediante un ensayo térmico a alta T. De la diferencia de peso de los crisoles antes y después del proceso térmico y del contenido en humedad se determina el porcentaje de volátiles de la muestra de astilla de pino.
- **Composición estructural:** la composición estructural de biomasa lignocelulósica cuantifica los porcentajes de celulosa, hemicelulosa y lignina de la biomasa, en este caso de la astilla de pino.
- **Análisis químico elemental:** el análisis químico elemental cuantifica el porcentaje en peso de C, H, N, Cl y S en la muestra de astilla de pino.

Una vez determinados los parámetros físico-químicos y confirmado que estos cumplen con las especificaciones para la producción de carbón activado, se lleva a cabo un análisis de caracterización térmica de la astilla de pino para determinar las condiciones de operación para los procesos de carbonización y activación.

- **Análisis térmico TGA:** los análisis de los perfiles térmicos de la astilla de pino se llevan a cabo en N<sub>2</sub>, Aire y CO<sub>2</sub>. Se utiliza una muestra de la astilla de pino reducida a un tamaño de partícula inferior a 1 mm. Del perfil en N<sub>2</sub> se selecciona la T de carbonización del residuo. Una vez seleccionada la T, se evalúa la estabilidad del residuo a la T seleccionada durante un tiempo determinado. El perfil en CO<sub>2</sub> se registra con el fin de seleccionar las condiciones de la activación física para el desarrollo de porosidad adicional. El perfil en aire permite estimar el contenido en cenizas de la muestra. Los análisis se llevan a cabo en un equipo Mettler Toledo para análisis térmico.

##### **Ensayos preliminares de carbonización-activación**

Se deben determinar y optimizar las condiciones a implementar para obtener los carbones con propiedades deseadas según la aplicación (baterías y tratamiento de aguas y gases). Para ello, se lleva a cabo el proceso de carbonización y activación.

### *Carbonización*

La carbonización consiste en someter a la materia prima a elevadas temperaturas (del orden de 600-900 °C) en ausencia de aire, para eliminar las sustancias volátiles y dejar un material carbonoso que será el que se sometería al proceso de activación en el caso de querer desarrollar porosidad adicional. En este proceso se obtienen 3 productos: el residuo carbonoso, gases y un aceite. Una vez obtenido el char y con el objetivo de conocer las propiedades del mismo se realiza la caracterización físico-química, para ello se determina la humedad, el contenido en cenizas, la densidad, el pH (punto isoeléctrico) y utilizando el método BET se obtiene el área superficial.

### *Activación*

La activación consiste en someter a un material carbonoso a una reacción con un agente oxidante creando de esta manera porosidad en la misma. En ITE se lleva a cabo lo que se conoce como activación física, basada en una reacción (química) del agente activante (se utiliza CO<sub>2</sub>) con el carbono del material que está siendo activado a temperaturas entre 800-950°C. El carbón activado obtenido, se caracteriza de igual manera que el char del que procede, evaluando su contenido en humedad, densidad, pH y área superficial mediante el método BET.

## **Producción de carbón en planta de pirolisis lenta**

### *Preparación de la biomasa*

La biomasa de trabajo se reduce a un tamaño de partícula por debajo de 4 mm para trabajar en la planta piloto. Antes de introducir la biomasa en la tolva de alimentación, se somete a un pre-secado durante al menos 24 h. De esta manera, se elimina la humedad que haya podido absorber la muestra durante su almacenamiento y que podría provocar problemas en los tornillos de dosificación.



**Figura 12. Imagen de la astilla de pino reducida en la estufa de secado del laboratorio CIRCULARCARBON.**

### *Acondicionamiento del reactor*

Antes de introducir la biomasa en la tolva de alimentación, se debe acondicionar la planta piloto. Este acondicionamiento consiste en el reseteo de todos los parámetros de la planta y el pre-calentamiento del reactor tubular y los depósitos de char y bio-aceite de la planta a las T de trabajo establecidas para cada uno de estos sistemas. Esto se hace utilizando el software de control de la planta en el que se

plantea un experimento (Pirólisis de astilla de pino) que consiste en varias sesiones programadas. La primera sesión programada resetea la planta poniendo a cero todos los parámetros. A continuación, la siguiente sesión programada consiste en el calentamiento del horno hasta la T de trabajo. Una vez completada esta sesión, la tercera sesión calienta el depósito del char y el intercambiador donde condensa el bio-aceite.

### *Pirólisis de astilla de pino*

Una vez alcanzadas la T de trabajo del horno y depósitos de char y bioaceite, se lleva a cabo la reacción de pirolisis. El procedimiento experimental detallado se describe a continuación:

En primer lugar se procede a la carga e inertización de la planta. Para ello se introduce la biomasa pre-secada en la tolva de alimentación y se inertiza toda la planta haciendo pasar un flujo de N<sub>2</sub>. Una vez se ha inertizado la planta, comienza la alimentación de biomasa al horno mediante los tornillos de dosificación. El transcurso de la reacción se mide observando el caudal de salida de gases que aumenta de forma significativa cuando la biomasa comienza a entrar en el horno. Cuando la alimentación termina, el caudal de gases de gases comienza a bajar. En ese momento, se para la alimentación y se deja en funcionamiento el tornillo de dosificación al horno para el fin de la pirolisis de astilla y vaciado del horno. Una vez la pirolisis de la biomasa alimentada ha finalizado, el caudal de gases de salida vuelve al valor inicial en el que se alimentaba sólo N<sub>2</sub>. Entonces se apaga el horno y los depósitos de char y bioaceite para proceder a la disminución de su temperatura dejando pasar un flujo de N<sub>2</sub> mayor que el de trabajo para ayudar en el proceso de enfriamiento. Una vez se ha enfriado tanto el horno como los depósitos de char y bio-aceite, se procede a la recogida de ambos productos para su posterior análisis y caracterización.

En la siguiente figura, que corresponde a una captura del sistema de control de la planta, se puede observar la variación de los caudales de gas en ésta:



Figura 13.. Imagen de la pantalla del software de control de la planta piloto de CIRCULARCARBON.

### 3.2 Pruebas proceso 2: Aplicación de carbones activados en aplicaciones energéticas: baterías de estado sólido

#### Determinación de especificaciones del electrodo y acondicionamiento de materias primas

Para la deposición de electrodos, se prepara un slurry basado en grafito y char de astilla de junto con el resto de componentes (conductor, ligante y disolvente), comúnmente empleados en la preparación de electrodos de grafito, únicamente sustituyendo un 10% de grafito por el mismo porcentaje de char de astilla de pino. Como agente ligante se emplea una mezcla de CMC-SBR y como disolvente agua.

El mezclado de los materiales para preparar el slurry se lleva a cabo empleando un molino de bolas. Una vez el slurry está preparado, se mide su viscosidad y si el valor se encuentra en el rango adecuado, se procede al desarrollo de electrodos en la caja de guantes.

#### Desarrollo de electrodos

El objetivo de este punto es la descripción de la formulación y la deposición de electrodos de grafito-char pellet pino para ánodos de baterías por las técnicas de deposición por casting y serigrafía.

Se prepara una tinta con unas especificaciones aptas para su procesado por impresión y casting. Las materias primas se introducen dentro de la caja de guantes (cabina de solventes). En el interior se lleva a cabo la pesada de los mismos junto con los disolventes en función de la composición determinada en la etapa anterior y se introducen en tarro del molino para molienda coloidal y se cierra el recipiente herméticamente.

El tarro hermético que contiene los componentes se lleva al molino y mediante los parámetros óptimos para cada formulación se procesa la muestra por molienda coloidal. Tras este proceso se obtendrá la tinta apta para imprimir o depositar por casting.

El tarro cerrado herméticamente se introduce de nuevo en la caja de guantes, concretamente en la cabina de solventes, donde se abre y se recoge la tinta. Con la formulación de esta tinta, se procede a la deposición de electrodos utilizando técnicas de casting o de impresión. Una vez obtenido el electrodo, con objeto de eliminar impurezas de disolvente, el electrodo se seca.

La deposición de los electrodos se lleva a cabo sobre un colector de corriente de cobre. La técnica empleada para la deposición es el casting y la serigrafía. Para el caso del casting se emplea una cuchilla de 60 mm de anchura con 4 espesores. Para la deposición por serigrafía, se emplea un marco con un patrón de 2 rectángulos de 70mm x 60mm.

### **Ensamblaje y testeo de celdas**

En este punto se describe el proceso de caracterización electroquímica de electrodos de grafito/char de astilla de pino sintetizados por ITE. La caracterización electroquímica se va a realizar empleando configuración de semi-celda, es decir, enfrentando el electrodo a caracterizar con litio metálico.

Los electrodos obtenidos se trasvasarán a través de la antecámara de unión entre las dos cabinas a la cabina de ensamblaje. En esta cabina el primer paso será cortar los electrodos mediante un troquel para conseguir tamaños deseados. Una vez cortados, se soldarán en el electrodo mediante un soldador de ultrasonidos. El electrodo de char de astilla de pino se integrará manualmente junto con el separador y cátodo seleccionado dando lugar a una celda monocapa. Este se integrará en la envolvente y se llevará a cabo el sellado de tres de los lados de la celda mediante una termoselladora. En las celdas que lo requieran se añadirá la cantidad prefijada de electrolito mediante un dispensador. Por el lado de la celda que queda por sellar se hace vacío y se sella. La celda de Li obtenida se sacará al exterior para proceder a su testeo. La caracterización electroquímica de la celda una vez ensamblada se lleva a cabo según el procedimiento siguiente:

1. Medida de la tensión (OCV) inicial
2. Medida de la resistencia interna por EIS
3. Ciclado de la celda.
4. Cálculo de la capacidad irreversible ( $Q_{irr}$ )
5. Ciclado de la celda a diferentes ciclos. .

### 3.3 Pruebas proceso 3: Aplicación del carbón activado en aplicaciones medioambientales

#### 3.3.1 Aplicación del carbón activo en el tratamiento de aguas residuales

Dentro del Proceso 3, una de estas aplicaciones ambientales del carbón activo generado en CircularCarbon es en su uso para tratamiento de aguas residuales industriales, de dos tipologías de industrias diferentes (industria cerámica e industria petroquímica) y cada una de ellas con un contaminante clave a eliminar como el boro en las aguas residuales del sector cerámico e hidrocarburos ligeros (aceites y grasas) del sector petroquímico.

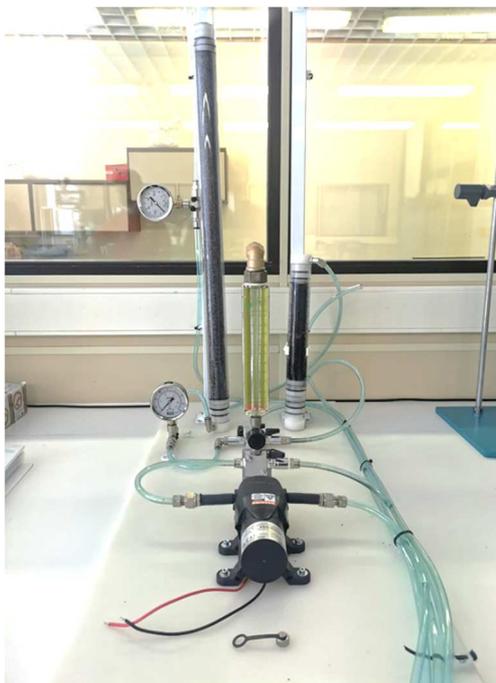
Se determinan la aplicación para la eliminación de estos dos contaminantes, cada uno de ellos claves en dicho sector industrial, siendo el boro (B) un elemento de difícil eliminación de las aguas por su alta solubilidad y que requiere de procesos de tratamientos más complejos. Por otro lado, la eliminación de los hidrocarburos ligeros también es un elemento contaminante clave de esta industria, ya que poder abaratar costes de tratamiento en la eliminación eficaz de este contaminante podría ser un beneficio para el sector.

#### Validación del demostrador

Previamente a la validación de los reactores para el tratamiento de aguas, se ha realizado una puesta a punto de la metodología para su posterior realización de los ensayos con las aguas residuales predefinidas (ver entregable E3.1). Esta primera parte del ensayo se ha realizado con el fin de obtener los parámetros de operación idóneos para los test con las diferentes aguas, tanto para eliminación del boro como de aceites y grasas (hidrocarburos ligeros) presentes en dichas aguas.

Los reactores utilizados para el testeo de los carbones activados en el presente proyecto se muestran en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** siguiente. El diseño consta de un reactor para la eliminación de boro y otro reactor para el tratamiento de aguas residuales con contenido en aceites y grasas.

Esta configuración incorpora un rotámetro para el control del caudal volumétrico de agua de entrada a los demostradores, una bomba de membranas (utilizada para caudales superiores a 10 ml/min) y una bomba peristáltica (caudales inferiores a 10 ml/min).



**Figura 14. Reactores para el tratamiento de aguas residuales con carbón activo**

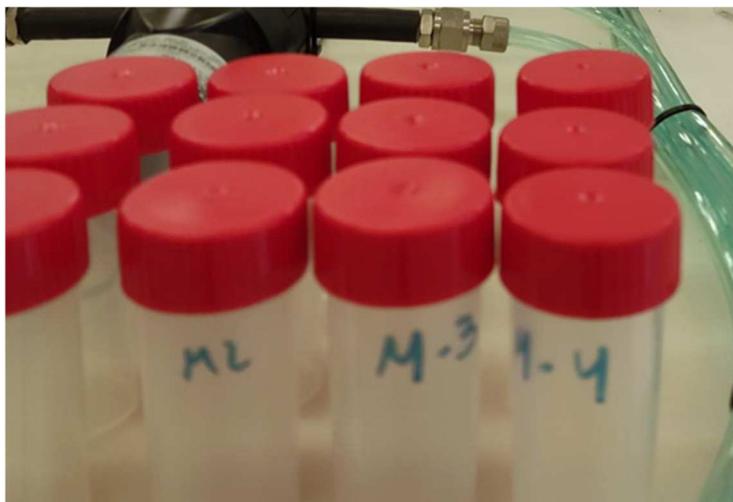
Las condiciones establecidas a partir del trabajo efectuado en el PT3 para que la validación del reactor sea correcta han sido:

- Obtener una curva de adsorción del compuesto con altos rendimientos durante varias horas con el fin de obtener los puntos de la curva característicos, tales como el punto de ruptura o de saturación.
- El tiempo de ensayo total no debe ser inferior a 2 horas ni superior a 48 horas. La primera condición permite la obtención del volumen mínimo de las muestras a analizar en laboratorio y la segunda es limitante debido al volumen total de aguas residuales recibidas por parte de los casos industriales.

### **Reactor para la eliminación de Boro**

En este apartado se desarrolla el procedimiento para la realización de las pruebas de validación para el reactor de adsorción de Boro, el cual consiste en establecer las condiciones óptimas de operación que permitan obtener un resultado representativo.

Las muestras obtenidas en este ensayo se recogen en un portamuestras de un plástico inerte (Ver figura siguiente) y se analizan por los laboratorios internos de ITC, según procedimiento interno.



**Figura 15.. Muestras para el análisis de Boro**

En total se han realizado 5 condiciones, cuyas variables se detallan en la Tabla 3. Los parámetros modificados han sido el caudal de paso (modifica la velocidad superficial) y la cantidad de carbón activado (modifica la altura del lecho). En cuanto a la concentración de entrada, pese a que es variable dentro de un pequeño intervalo, se asume como una constante, analizando en cada caso su concentración real.

En la figura siguiente se muestran las curvas de adsorción respectivas a cada condición estudiada. En el eje vertical de esta figura se muestra el cociente entre la concentración de salida y la concentración de entrada, relacionado directamente con el rendimiento de eliminación, y, en el eje horizontal, el tiempo de ensayo en horas.

En la misma se observa que el cociente de concentraciones aumenta conforme lo hace el tiempo de ensayo. En las tres primeras condiciones, el rendimiento obtenido no ha permitido obtener rendimientos elevados debido a las altas velocidades superficiales utilizadas en el caso de las dos primeras condiciones y la poca cantidad de carbón activado en la C3. En el caso de la C4, se observan rendimientos notablemente superiores en la primera parte del ensayo, debido a la significativa reducción de la velocidad superficial.

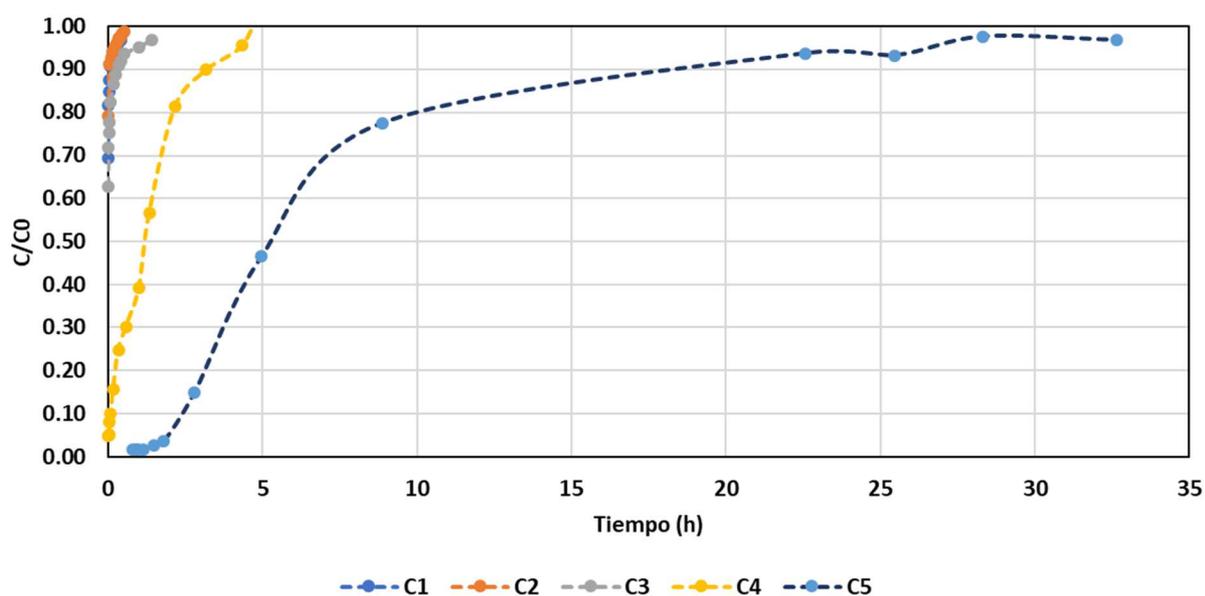
Finalmente, la condición 5, el rendimiento en las primeras horas del ensayo ha sido superior al 95%, manteniéndose por encima del 90% durante 3 horas.

Por lo tanto, la condición que reúne las condiciones óptimas de operación y valida el demostrador de reactor de adsorción de Boro es la condición número 5.

**Tabla 3. Pruebas de validación para la puesta a punto del reactor de adsorción de Boro**

Prueba de validación	C1	C2	C3	C4	C5
Tipo de carbón activado	Comercial	Comercial	Comercial	Comercial	Comercial

Altura lecho (cm)	120	20	20	60	60
Diámetro lecho (cm <sup>2</sup> )	8.04	8.04	8.04	8.04	8.04
Cantidad carbón activado (g)	500	60	60	250	250
Caudal (ml/min)	250	250	100	25	5
Velocidad superficial (m/h)	18.6	18.6	7.4	1.8	0.4
Concentración inicial Boro (mg/l)	8.20	6.16	5.54	6.20	6.19



**Figura 16. Pruebas de validación para la puesta a punto del reactor de adsorción de Boro**

### Reactor para la eliminación de Aceites y Grasas (Hidrocarburos ligeros)

El procedimiento de validación aplicado para el demostrador del reactor de Boro se aplica para el desarrollo del demostrador del reactor de adsorción de Aceites y Grasas.

Para evitar el ensuciamiento de la bomba de membranas seleccionada, las aguas residuales industriales procedentes de refinería se han sometido a dos etapas de separación: decantación y filtración. De esta manera, se ha conseguido eliminar la mayor parte de los sólidos en suspensión contenidos en la misma.

En este caso las muestras se han recogido en un recipiente de vidrio de 250 ml, tal y como se observa en la figura siguiente para posteriormente, ser analizadas por un laboratorio externo.

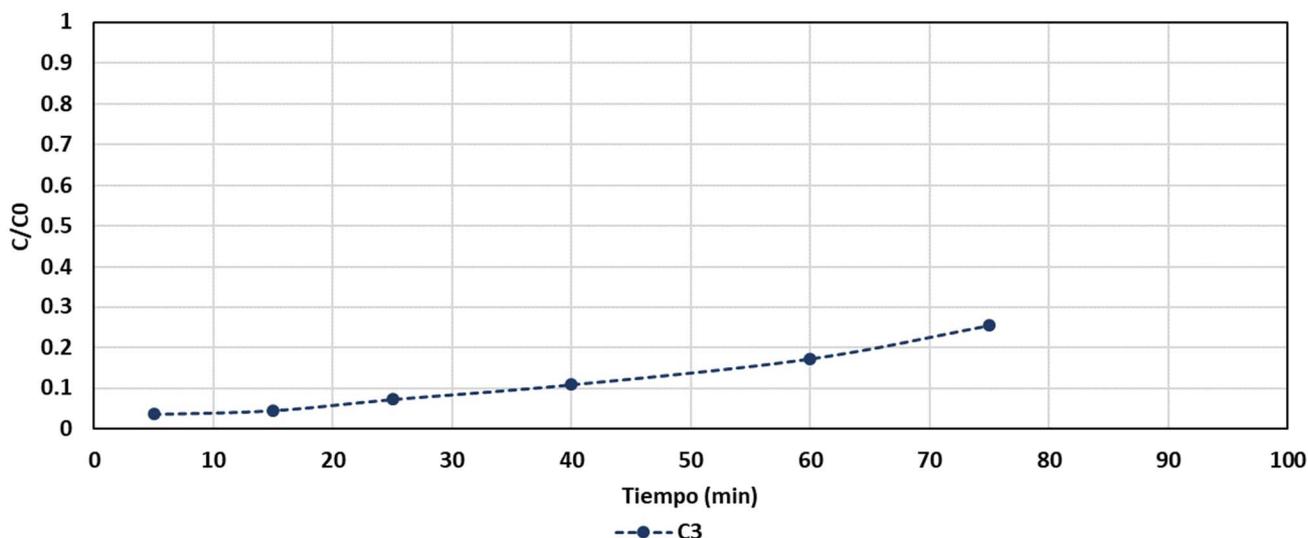


**Figura 17. Muestras de para el análisis de Aceites y Grasas (hidrocarburos ligeros)**

En la Tabla 4 se muestran las pruebas de validación realizadas. De la misma forma que en el apartado anterior, las variables a modificar han sido el caudal y la cantidad de carbón activado. En cuanto a la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. 17**, únicamente se muestra la condición número 3 ya que el resultado de todas las muestras analizadas en las dos primeras condiciones ha sido inferior al límite de cuantificación del sistema de análisis. En esta condición, aunque solo se alcanza el 25% de saturación del carbón activo, se ha obtenido el punto de ruptura, por lo que, se toman como condiciones óptimas de ensayo las obtenidas en la C3.

**Tabla 4. Pruebas de validación para la puesta a punto del reactor de adsorción de Aceites y Grasas**

Prueba de validación	C1	C2	C3
Tipo de carbón activado	Comercial	Comercial	Comercial
Altura lecho (cm)	60	20	20
Diámetro lecho (cm <sup>2</sup> )	8.04	8.04	8.04
Cantidad carbón activado (g)	250	80	80
Caudal (ml/min)	5	30	125
Velocidad superficial (m/h)	0.4	2.2	9.3
Concentración inicial Aceites y Grasas (mg/l)	7	8	5



**Figura 18. Pruebas de validación para la puesta a punto del reactor de adsorción de Aceites y Grasas**

En conclusión, en esta sección se han validado el funcionamiento de los demostradores de carbón activo tanto para la adsorción de Boro como de Aceites y Grasas.

#### ***Caso de test 1: Reactor para la eliminación de Boro***

El primer caso de test ha consistido en la obtención de la capacidad de adsorción del Boro en los carbones activados de estudio. En la Tabla 4 se muestran las condiciones de ensayo de los ensayos de comparación de carbones activados para la adsorción de Boro. La única variación entre ambas condiciones es la diferencia en pesos de los carbones activados, sin embargo, estos ocupan la misma capacidad volumétrica.

**Tabla 5. Condiciones de ensayo de la comparación de carbón activado para la adsorción de Boro**

Caso de test 1	1	2
Tipo de carbón activado	Comercial	Circular
Altura lecho (cm)	60	60
Diámetro lecho (cm <sup>2</sup> )	8.04	8.04
Cantidad carbón activado (g)	250	96
Caudal (ml/min)	5	5
Velocidad superficial (m/h)	0.4	0.4
Concentración inicial Boro (mg/l)	6.19	6.60

#### ***Caso de test 2: Eliminación de aceites y grasas***

En el segundo caso de test se ha testeado la capacidad de eliminación de aceites y grasas del carbón comercial y del carbón Circular. Las condiciones de operación de estos ensayos se han recogido en la

Tabla 6. De la misma forma que ocurría en el caso de test 1, la masa de carbón activado es menor en el ensayo del carbón activo Circular, aunque el volumen se mantiene constante. Dado que, para la puesta a punto de los reactores se decidió hacerlo a partir del reactor del boro y luego trasladar la operatividad del reactor para el tratamiento del boro al de aceite y grasas, tras unos pequeños ajustes.

**Tabla 6. Condiciones de ensayo de la comparación de carbón activado para la adsorción de Aceites y Grasas**

<b>Caso de test 2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
Tipo de carbón activado	Comercial	Circular
Altura lecho (cm)	20	20
Diámetro lecho (cm <sup>2</sup> )	8.04	8.04
Cantidad carbón activado (g)	80	26
Caudal (ml/min)	125	125
Velocidad superficial (m/h)	9.3	9.3
Concentración inicial AG (mg/l)	11	5

### **3.3.2 Aplicación del carbón activado en el tratamiento de gases**

La segunda aplicación estudiada de carbón activado en procesos ambientales es el tratamiento de la corriente de gases de salida de procesos industriales. En este caso, la industria de interés es la de fabricación de baldosas cerámicas. El proceso de cocción de baldosas cerámicas es un proceso de alta temperatura donde se ponen en contacto directo la llama producida por la combustión de gas natural con el material cerámico procesado. La composición del gas generado durante la cocción dependerá tanto del combustible como de las materias primas utilizadas. Recientemente la fabricación de baldosas ha incorporado mejoras de carácter tecnológico centradas en la decoración con la aparición de la decoración digital mediante inyección de tinta. En la actualidad, esta tecnología ha pasado a ser la más utilizada en el sector de baldosas a nivel español.

La incorporación de la inyección de tinta conlleva el uso de nuevas tipologías de materias primas de naturaleza orgánica en el proceso de decoración. Como resultado, la composición de la corriente de gases del proceso de cocción se ha alterado al incluir emisiones de COVs.

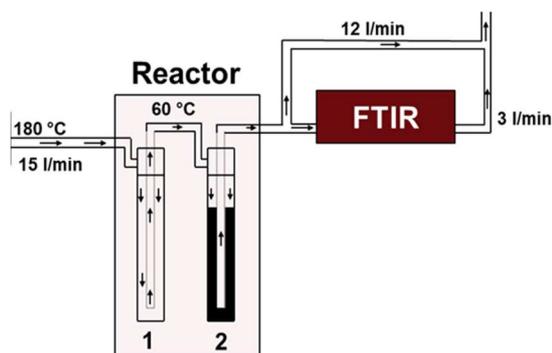
Dentro del proyecto CircularCarbon se han desarrollado carbones activados para el tratamiento de los COV presentes en la corriente de gases procedente de la cocción de baldosas cerámicas. En esta parte del proyecto se ha planificado una serie de experimentos con el fin de validar el comportamiento del carbón activado de origen circular mediante su comparación con un carbón para la misma aplicación de carácter comercial. Para ello, se estudiará el rendimiento de depuración de los COVs presentes en la corriente de gases generada durante la fabricación de diferentes tipologías de baldosas. Además de la eficacia, se han establecido como variables de operación: la temperatura del lecho, la pérdida de carga, el punto de ruptura y el contenido en humedad.

Previamente a la realización de pruebas sobre corrientes industriales, se ha realizado una primera fase de validación del demostrador mediante la utilización de gases sintéticos.

#### **Validación del demostrador con gases sintéticos**

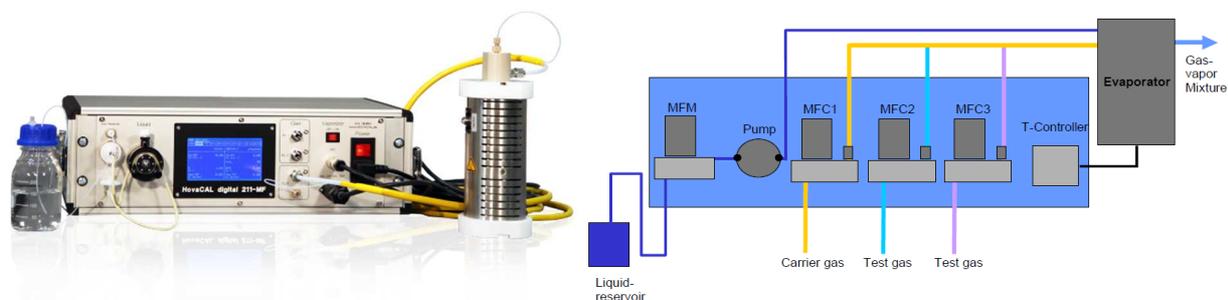
La composición y características físicas del gas a tratar condiciona el diseño de las etapas de adsorción utilizadas para su tratamiento. Así, con el fin de validar el proceso de tratamiento de gases con carbón activado diseñado, se ha utilizado un generador de gases sintéticos que permite mantener una constancia suficiente tanto de la composición del gas como de su caudal y temperatura. Cada una de las consideraciones tenidas en cuenta se ha desarrollado previamente en los paquetes de trabajo correspondientes.

El sistema de adsorción desarrollado para gases en CircularCarbon está compuesto por una sección de reacción de dos pasos. El primer paso es un reactor de volumen conocido donde tiene lugar un enfriamiento de la corriente de gases y, cuando se alcanza la temperatura de condensación, se separan los posibles condensados producidos. El segundo paso es el reactor de carbón activado donde se pone en contacto el gas a tratar y el adsorbente. En la figura siguiente se muestra el diseño del sistema.



**Figura 19.. Diseño del demostrador compuesto de dos volúmenes diferenciados y su conexión al sistema de análisis de tecnología FTIR.**

Para la realización de las pruebas de validación se ha instalado en serie el sistema de adsorción junto con el generador de gases sintéticos. Este generador es capaz de realizar mezclas de gases de composición conocida mediante la utilización de diversos caudalímetros máscicos de gases. Asimismo, el sistema dispone de un caudalímetro máscico de líquido. La formulación del líquido que formará parte de la composición del gas es variable en función de las características establecidas (cantidad de humedad, composición de la disolución utilizada, etc.). El conjunto de los gases y líquidos que conforman el gas sintetizado se lleva a una etapa de evaporación que permite la adecuada mezcla de sus componentes y el calentamiento de la corriente hasta una temperatura que permite mantener su integridad evitando pérdidas de composición por reacción con los materiales utilizados o por reacciones de condensación no deseadas. En la figura siguiente se muestra el generador de gases sintéticos y un diagrama de funcionamiento:



**Figura 20.. Imagen y diagrama del generador de gases húmedos**

Para llevar a cabo el proceso de validación del adsorbedor de gases, se ha seleccionado uno de los compuestos orgánicos volátiles más representativos de la matriz de gases generada durante el proceso de cocción de un horno cerámico, concretamente el compuesto elegido ha sido el formaldehído (CHOH). El generador de gases sintéticos es capaz de proporcionar una corriente de gases constante de composición variable y conocida de formaldehído.

El montaje de laboratorio utilizado en la validación del demostrador se muestra en la figura siguiente. En la misma se puede ver el reactor, el generador de gases y el sistema de medida por FTIR.



**Figura 21.. Entorno de validación del demostrador de gases**

El sistema de medida **FTIR (Fourier-Transform Infra-Red)** permite conocer la concentración de los diferentes compuestos orgánicos de interés. El principio de medida de este equipo hace pasar una luz policromática que cubre la región infrarroja por la célula de muestra. Cada compuesto presente en la muestra absorbe la radiación a una determinada longitud de onda, permitiendo su identificación. El FTIR es capaz de medir una amplia variedad de compuestos, con excepción de las moléculas simétricas que no presentan carga dipolar al vibrar ( $O_2$  y  $Cl_2$ ), incluyendo compuestos de naturaleza orgánica e inorgánica. Los compuestos medidos se dividen en tres grupos de la siguiente forma:

- Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs):  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_6H_{14}$  y  $CH_2O$
- Compuestos inorgánicos de naturaleza ácida:  $HCl$ ,  $HF$  y  $SO_2$
- Compuestos inorgánicos relacionados con la combustión:  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO_x$  y  $H_2O$

Además de estos compuestos, el equipo de medida es capaz de analizar el  $O_2$  mediante un sensor de  $ZrO_2$ .

La metodología de ensayo utilizada con los equipos FTIR se basa en la especificación técnica CEN/TS 17337:2019.

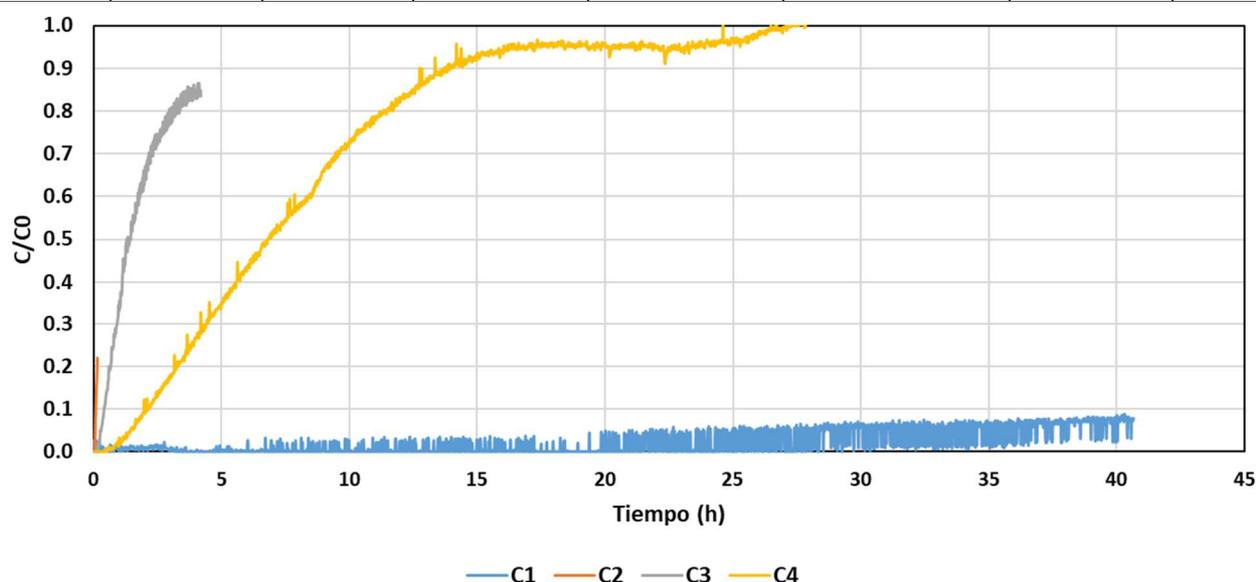
Los ensayos de validación realizados han consistido en el testeo en el reactor de diferentes cantidades de carbón activado sobre el que se ha modificado los caudales de trabajo. Para el establecimiento del caudal de diseño y de la cantidad de carbón a utilizar es necesario definir previamente el concepto de tiempo de ruptura. El tiempo de ruptura de un determinado compuesto es el tiempo que transcurre en un ensayo de adsorción entre un adsorbente y un gas de concentración conocida  $C_0$  hasta que el cociente  $C/C_0$  del compuesto de interés supera un valor determinado. Habitualmente se utiliza el valor de tiempo 0.1 ó 0.2 ( $C/C_0 > 0.1-0.2$ ). Este punto representa el momento en el que el lecho de carbón activado comienza a perder rendimiento de retención del contaminante de interés.

El proceso de validación se ha llevado a cabo con carbón comercial (CAR\_GASES\_CC). Las pruebas se han realizado a temperatura constante del lecho de carbón de  $60^\circ C$  y bajo diferentes condiciones de ensayo. En cada condición se ha variado la cantidad de carbón activo utilizada como el caudal de gas

que pasa por el reactor. En la Tabla 7 se recogen los tiempos de ruptura extraídos para cada condición de ensayo, y, en la figura siguiente, **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, las curvas de adsorción correspondientes a cada condición. En esta figura el eje vertical corresponde con el cociente entre la concentración de salida y la concentración de entrada ( $C/C_0$ ), y el eje horizontal representa el tiempo de ensayo.

**Tabla 7. Tiempo de ruptura para diferentes condiciones de ensayo**

Condición	Carbón activo (g)	Caudal (l/min)	Componente	Temperatura (°C)	Concentración entrada $C_0$ (ppm)	Pérdida carga (Pa)	$t_{0.1}$ (h)
1	150	5	CHOH	60	25	53	29.0
2	50	15	CHOH	60	25	118	0.05
3	100	15	CHOH	60	25	174	0.33
4	150	15	CHOH	60	25	335	1.50



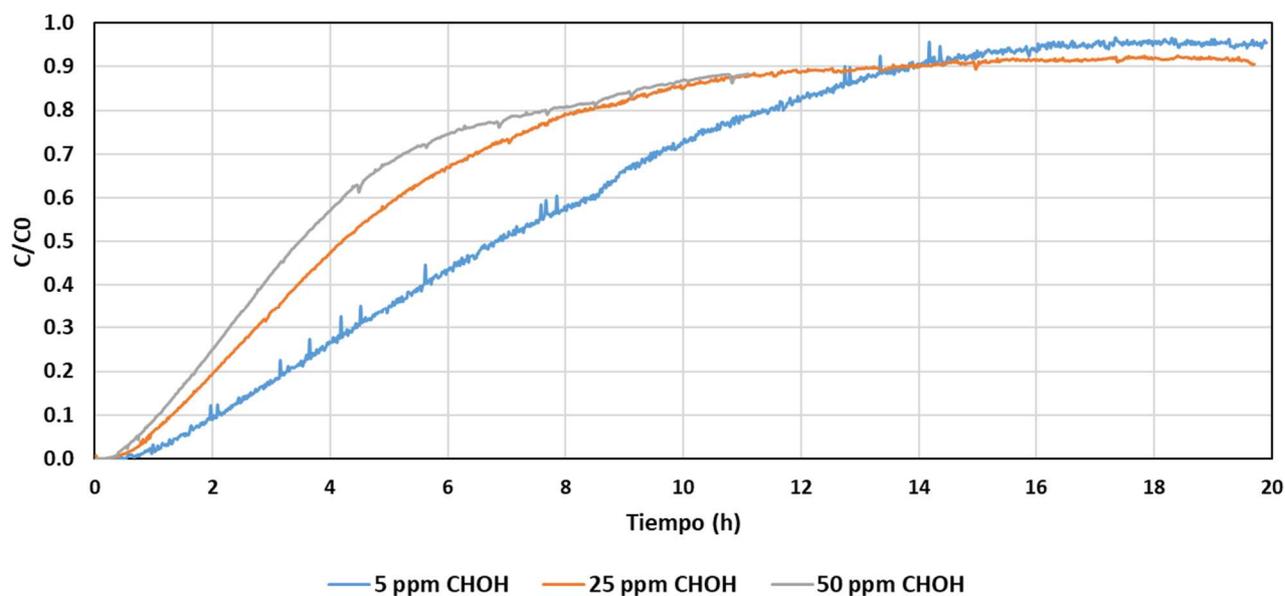
**Figura 22. Curvas de adsorción para cada condición de la validación del demostrador de gases**

La condición 1 presenta unas variables de cantidad y caudal con las que se consigue un tiempo de ruptura demasiado largo para la finalidad de la prueba. La condición 2, con menor cantidad de carbón y mayor caudal de gas introducido, presenta un tiempo de ruptura demasiado cortos donde el sistema de análisis no muestra suficiente resolución temporal para obtener las curvas de adsorción del carbón activado.

En las condiciones 3 y 4 se ha mantenido constante el caudal de gases y se ha variado la cantidad de carbón introducida en el reactor. El sistema de validación es apropiado para estas dos condiciones, pero se ha definido la como condición óptima la número 4 que corresponde a 150 gramos de carbón activo y un caudal de gas de 15 l/min).

Por su parte, el comportamiento de la pérdida de carga está asociado a la cantidad de lecho utilizada de modo que dicha pérdida aumenta al aumentar el volumen de carbón activado.

Una vez validada la funcionalidad del sistema reactor y conocidas las condiciones óptimas de operación para la caracterización de carbón activo, se ha realizado una prueba específica utilizando tres concentraciones de CHOH de entrada. El fin de este ensayo es conocer el comportamiento del carbón y su capacidad de adsorción. El resultado de las pruebas se muestra en la siguiente figura:



**Figura 23. Curvas de adsorción para CHOH en las condiciones óptimas para diferentes concentraciones de entrada**

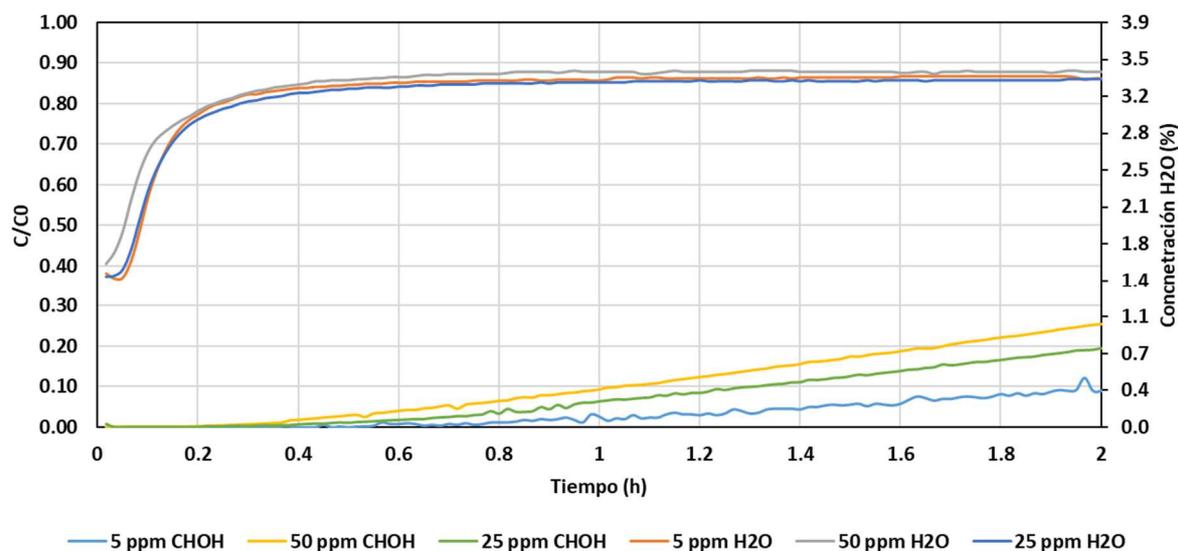
A la vista de dichos resultados se puede deducir que:

- El gradiente de adsorción adquiere la forma de *ese* para las tres concentraciones ensayadas.
- La pendiente de la curva aumenta al aumentar la concentración del gas. Del mismo modo, disminuye el tiempo de ruptura de cada concentración.

Se ha comprobado que el sistema demostrador permite la caracterización de eficacias de tratamiento de gases de los carbones activados con las condiciones de trabajo establecidas durante el proceso de validación.

El montaje de validación se ha utilizado igualmente para el estudio, en condiciones controladas, de otra de las variables de operación que a priori puede ser importante en la aplicación industrial del demostrador, la humedad de la corriente a tratar. Como se ha visto a lo largo del proyecto, una de las variables de operación con peso significativo dentro de la adsorción de compuestos en carbón activado es la humedad.

En la figura siguiente se muestra el comportamiento de la humedad en los ensayos realizados. En el eje vertical izquierdo se muestra en el cociente entre la concentración final e inicial, mientras que en el eje vertical derecho se muestra el contenido en humedad de la corriente de gases y en el eje horizontal el tiempo de ensayo:



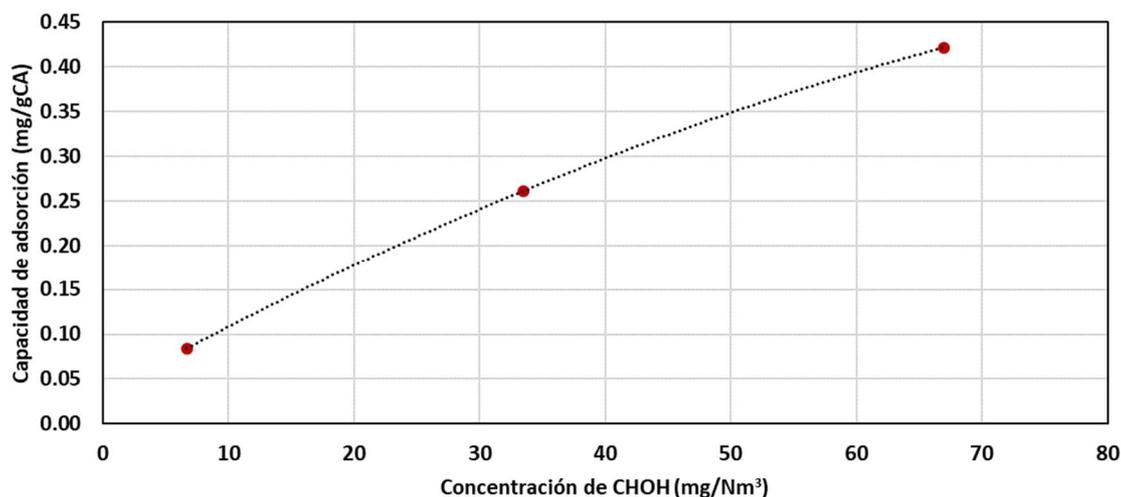
**Figura 24.. Influencia del contenido en humedad de la corriente de gases en la eliminación de CHOH**

El comportamiento del carbón activado durante la adsorción de la humedad mostrado en la figura anterior es significativamente diferente al mostrado por el gas seco. Así, el contenido en humedad de los gases de salida aumenta rápidamente en los primeros minutos de ensayo. Este comportamiento se puede explicar por la ocupación de aquellos poros libres del carbón activado por parte de las moléculas de agua hasta su completa saturación. Este fenómeno interfiere directamente con el efecto buscado de adsorción de las moléculas de compuestos orgánicos que también están presentes en la corriente de gases. El efecto final de la competición entre la humedad y los COV es una disminución de la eficacia del carbón estudiado para estos últimos. Es destacable el hecho de que el aumento de la concentración de salida del CHOH coincida con la estabilización del contenido en humedad.

### **Obtención de isotermas de adsorción**

Por último, se ha obtenido la capacidad de adsorción del carbón comercial estudiado para diferentes concentraciones de entrada al reactor del contaminante de interés mediante la utilización del demostrador y la generación de gases sintéticos.

En la figura siguiente se muestran los datos obtenidos. Se observa que el comportamiento de la capacidad de adsorción sigue una tendencia ascendente de modo que aumenta dicha capacidad al aumentar la concentración de entrada.



**Figura 25. Capacidades de adsorción de formaldehído para el carbón comercial en el entorno de validación**

Así pues, se ha validado el sistema de caracterización de carbones activados diseñado para el tratamiento de gases de naturaleza orgánica. Las principales características del diseño del reactor han sido la portabilidad, la flexibilidad de los gases a tratar y la adaptabilidad a las condiciones de trabajo a ensayar para un determinado tipo de carbón activado.

### **Aplicación del carbón activado en el tratamiento de gases en corrientes industriales**

Una vez validada la aplicación de carbones activados para el tratamiento de gases mediante la utilización de gases sintéticos, se ha instalado el demostrador en un foco industrial que evacua una corriente de gases de forma canalizada a la atmósfera y que procede de la etapa de cocción de baldosas cerámicas en hornos continuos que utilizan gas natural como combustible principal.

La instalación industrial se sitúa en el término municipal de Nules y pertenece a la empresa Victoria Ceramics Spain y opera bajo la denominación Keraben. Por motivos logísticos se ha elegido la chimenea de humos del horno número 1 que permite un acceso a la corriente de gases sin obstaculizar las tareas de producción y el paso de vehículos automáticos de transporte de piezas utilizados en el interior de las instalaciones de producción. En este horno se procesan baldosas cerámicas de gres y gres porcelánico de coloración blanca. Los formatos fabricados durante la campaña de medidas llevada a cabo con el reactor de carbón activado han incluido piezas de tamaño 60x60, 50x100 y 49x49 cm. Por motivos de eficiencia de producción, el cambio de formato se minimiza en la medida de lo posible. Sin embargo, cada formato puede incluir diferentes modelos de baldosas, diferenciados, principalmente, por la decoración de las piezas. Como se ha comentado a lo largo del proyecto, las materias primas utilizadas en la etapa de decoración son las responsables de la aparición de compuestos de carácter orgánico que posteriormente, en la etapa de cocción, llegan a la corriente de gases. La duración de la producción de un determinado modelo es variable y depende de la capacidad de comercialización de este producto dado que se evita, en la medida de lo posible, mantener stock de este tipo de materiales. En general es habitual que se lleven a cabo entre dos y tres cambios de modelo al día por cada una de las líneas de producción disponibles. Durante la realización de las pruebas industriales se ha tenido en consideración todas estas condiciones de contorno asociadas a las pruebas industriales.



**Figura 26.. Entrada del horno 1 de la planta de pavimento de Keraben (izquierda) e instalación del demostrador industrial en la chimenea de humos (derecha)**

Las pruebas industriales se han realizado mediante la instalación del sistema reactor, validado previamente y, que consta de los siguientes elementos: una sonda calefactada, seguida de una línea calefactada por donde se transporta el gas mediante la utilización de una bomba de impulsión hasta el conjunto de reacción que aloja el carbón activado objeto de estudio. Con la utilización de esta configuración ha sido posible la determinación secuencial y en continuo de la composición de gases en diferentes puntos del demostrador: gases procedentes directamente de la chimenea de evacuación previa a su entrada al reactor, gases entre las dos etapas del reactor y gases tratados por el carbón activado.

La caracterización realizada sobre la corriente de gases de la chimenea de humos se muestra en la Tabla 8. En la misma se muestran los valores de emisión recogidos en el informe E2.1 correspondientes a la caracterización previa de la corriente de gases (columna Rango). Para cada una de las caracterizaciones industriales, se ha realizado una distinción entre los valores de emisión de cada prueba (columna CH1 y CH2) y los valores de composición de la corriente antes de su entrada en el reactor (columnas B1 y B2). La corriente de gases presenta composiciones diferenciadas en función del número de etapas del reactor que ha atravesado. Así, la corriente de los gases a la entrada al reactor con carbón activado ha sufrido un proceso previo de enfriamiento donde se produce una disminución de la temperatura y tienen lugar fenómenos de condensación. La composición de los gases en esta posición se altera de forma significativa al condensar parte del agua contenida en la corriente y tener lugar el posterior efecto de arrastre sobre los compuestos solubles presentes en dicha corriente. Es precisamente esta composición de gases enfriados la que se ha considerado como la entrada en el reactor de adsorción de carbón activado (B1 y B2).

**Tabla 8. Resultados de composición de la matriz de gases del horno 1**

Compuesto	Unidades	Rango	Caracterización 1	Caracterización 2
-----------	----------	-------	-------------------	-------------------

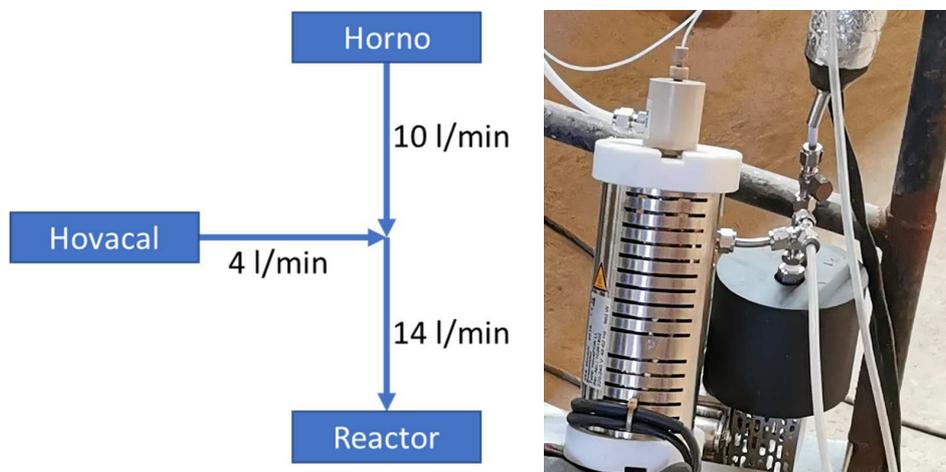
		[min-máx] promedio	Valor CH1	Valor B1	Valor CH2	Valor B2
Compuestos ácidos						
SO <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	[110-269] 175	324*	320	336*	283
HCl	mg/Nm <sup>3</sup>	[27-119] 38	63	2	142*	16
HF	mg/Nm <sup>3</sup>	[15.8 - 100.3] 65.9	40	1	45	3
Compuestos relacionados con la combustión						
NO <sub>x</sub> (como NO <sub>2</sub> )	mg/Nm <sup>3</sup>	[16-100] 66	46	38	60	54
CO <sub>2</sub>	%	[1.4-5.3] 3.2	2.6	2.8	2.8	2.7
CO	mg/Nm <sup>3</sup>	[33-196] 108	112	131	170	171
H <sub>2</sub> O	%	[3.0-7.3] 4.9	7.6*	4.9	8.8*	5.6
O <sub>2</sub>	%	[15.0-18.8] 16.7	ND	ND	ND	ND
Compuestos orgánicos volátiles						
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Etano)	mg/Nm <sup>3</sup>	[<0.1-3.6] 0.9	1	2	4	4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (Eteno)	mg/Nm <sup>3</sup>	[<0.1-10.8] 0.7	4	7	8	10
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (Propano)	mg/Nm <sup>3</sup>	[<0.1-15.3] 2.7	0	0	0	0
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (Hexano)	mg/Nm <sup>3</sup>	[<0.1-45.9] 12.0	21	7	21	10
CH <sub>2</sub> O (Formaldehído)	mg/Nm <sup>3</sup>	[1.4-15.9] 8.9	6	3	11	4

De la tabla se deduce que los valores de los compuestos de interés se mantienen dentro de un estrecho margen de concentraciones, a excepción del HCl, SO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O. En el caso de los compuestos ácidos (HCl y SO<sub>2</sub>) las diferencias de concentración son debidas a las variaciones naturales de dichas sustancias en las materias primas utilizadas, principalmente arcillas y agua. Por su parte, los niveles de agua presentan valores que superan ligeramente el nivel máximo medido previamente en la caracterización de la corriente de gas.

Los valores recogidos en la tabla anterior también muestran que la concentración de los compuestos orgánicos y el contenido en humedad tras la primera etapa de enfriamiento del reactor se reduce significativamente. Este hecho implica que la mayor parte de la matriz orgánica es eliminada por solubilización previamente a su entrada en el reactor. La consecuencia inmediata de esta actividad es el aumentando del tiempo de ensayo necesario para conocer la eficacia de la aplicación de carbón activado para el tratamiento de gases.

Con el fin de evitar el inconveniente asociado a la elevada duración de los ensayos de caracterización, debido a que la corriente de gases enfriados presenta un bajo contenido en compuestos orgánicos de interés, se ha procedido a utilizar un sistema auxiliar de inyección de una corriente de gases de composición conocida a la corriente procedente de la chimenea de humos, tal y como se ha realizado durante la etapa de validación del demostrador. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** siguiente se ha representado de forma esquemática el montaje utilizado. En este caso, al

igual que en el proceso de validación, se ha seleccionado el formaldehído como en compuesto de carácter orgánico a añadir a la corriente de gases industriales.



**Figura 27. Esquema de inyección de CHOH a la corriente de gases procedente de la chimenea de humos de la etapa de cocción de baldosas cerámicas**

El estudio de aplicación de carbón activado para el tratamiento de gases industriales mediante el dispositivo diseñado en CircularCarbon, ha consistido en la realización de una serie de test que han tenido como finalidad la obtención del rendimiento de depuración alcanzado por los carbones activados estudiados. En concreto, se han caracterizado dos carbones denominados, atendiendo a su origen, como *comercial y circular*.

Se han realizado un total de cuatro tests industriales. En la Tabla 9, se han recogido tanto los parámetros de operación como las condiciones de entrada al reactor de adsorción para cada caso de estudio.

**Tabla 9. Casos de test realizados en un entorno industrial**

Test	1	2	3	4
Tipo de carbón activado	Comercial (CAR_GASES_CC)	CIRCULAR (mod_05)	CIRCULAR (mod_05)	CIRCULAR (mod_05)
Cantidad de carbón activado (g)	150	136	136	136
Temperatura de entrada al reactor de CA (°C)	30	30	30	30
Concentración inicial C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - Etano (mg/Nm <sup>3</sup> )	7	7	17	4
Concentración inicial C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - Eteno (mg/Nm <sup>3</sup> )	3	1	1	1
Concentración inicial C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> - Propano (mg/Nm <sup>3</sup> )	0	1	2	0
Concentración inicial C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> - Hexano (mg/Nm <sup>3</sup> )	3	2	2	1
Concentración inicial CH <sub>2</sub> O - Formaldehído (mg/Nm <sup>3</sup> )	56	62	125	30

### 3.4 Pruebas y análisis energético desarrollado de la instalación

Como ya se ha indicado antes, se parte en este punto del correcto funcionamiento del sistema digital para detallar las pruebas realizadas en cuanto a análisis energético, mientras que los resultados generales y conclusiones se describen en el entregable E4.2, Resultados y conclusiones

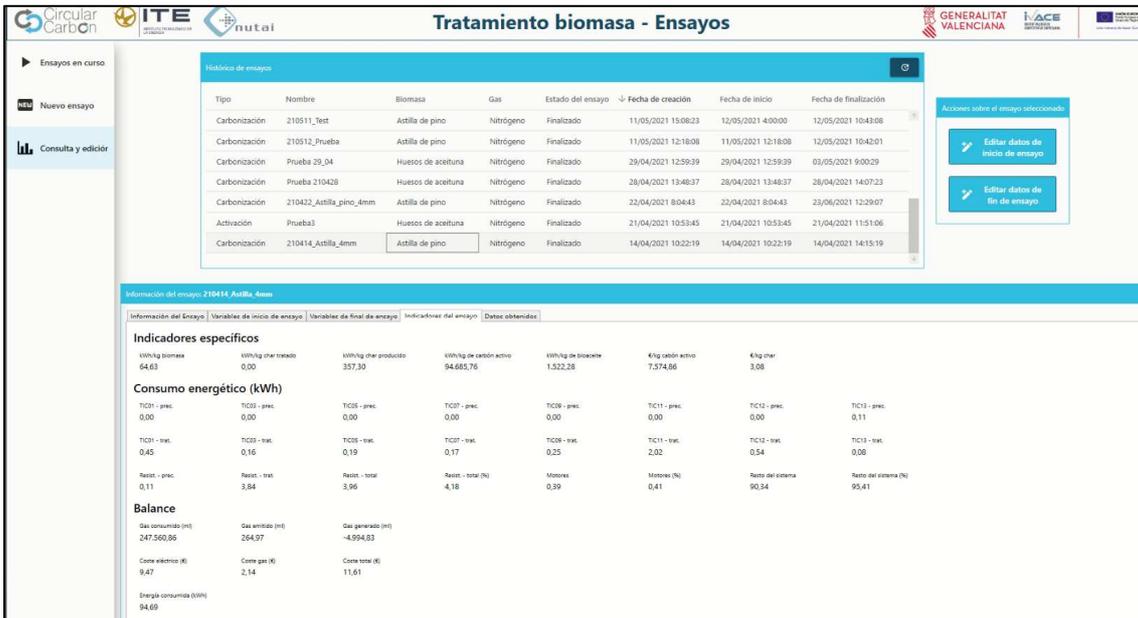
Como se aprecia en la siguiente figura, se han realizado multitud de ensayos, algunos de ellos “ficticios” para testear funcionalidades concretas del modo ensayo, simulando el funcionamiento del reactor y otros “reales”, teniendo en cuenta los ensayos de pirólisis realizados en el reactor.



Nombre	Biomasa	Gas	Estado del ensayo	Fecha de creación	Fecha de inicio	Fecha de finalización
Astilla pino_07/06/21	Astilla de pino	Nitrógeno	Finalizado	07/06/2021 14:44:41	07/06/2021 14:44:41	11/06/2021 10:04:51
Prueba 49h	Huesos de aceituna	Nitrógeno	Finalizado	02/06/2021 12:40:22	02/06/2021 12:40:22	17/06/2021 11:22:03
210511_Test	Astilla de pino	Nitrógeno	Finalizado	11/05/2021 15:08:23	12/05/2021 4:00:00	12/05/2021 10:43:08
210512_Prueba	Astilla de pino	Nitrógeno	Finalizado	11/05/2021 12:18:08	11/05/2021 12:18:08	12/05/2021 10:42:01
Prueba 29_04	Huesos de aceituna	Nitrógeno	Finalizado	29/04/2021 12:59:39	29/04/2021 12:59:39	03/05/2021 9:00:29
Prueba 210428	Huesos de aceituna	Nitrógeno	Finalizado	28/04/2021 13:48:37	28/04/2021 13:48:37	28/04/2021 14:07:23
210422_Astilla_pino_4mm	Astilla de pino	Nitrógeno	Finalizado	22/04/2021 8:04:43	22/04/2021 8:04:43	23/06/2021 12:29:07

**Figura 28..** Listado de ensayos de pirólisis realizados. Fuente: ITE

Para cada ensayo se han analizado los resultados obtenidos, tanto de indicadores operativos como de rendimiento energético del proceso. La siguiente figura presenta uno de los citados resultados de ensayo en que, para el caso concreto, se hizo necesario corregir uno de los indicadores que daba un valor negativo:



**Tratamiento biomasa - Ensayos**

Tipo	Nombre	Biomasa	Gas	Estado del ensayo	Fecha de creación	Fecha de inicio	Fecha de finalización
Carbonización	210511_Test	Astilla de pino	Nitrógeno	Finalizado	11/05/2021 15:08:23	12/05/2021 4:00:00	12/05/2021 10:43:08
Carbonización	210512_Prueba	Astilla de pino	Nitrógeno	Finalizado	11/05/2021 12:18:08	11/05/2021 12:18:08	12/05/2021 10:42:01
Carbonización	Prueba 29_04	Huesos de aceituna	Nitrógeno	Finalizado	29/04/2021 12:59:39	29/04/2021 12:59:39	03/05/2021 9:00:29
Carbonización	Prueba 210428	Huesos de aceituna	Nitrógeno	Finalizado	28/04/2021 13:48:37	28/04/2021 13:48:37	28/04/2021 14:07:23
Carbonización	210422_Astilla_pino_4mm	Astilla de pino	Nitrógeno	Finalizado	22/04/2021 8:04:43	22/04/2021 8:04:43	23/06/2021 12:29:07
Activación	Prueba3	Huesos de aceituna	Nitrógeno	Finalizado	21/04/2021 10:53:45	21/04/2021 10:53:45	21/04/2021 11:51:06
Carbonización	210414_Astilla_4mm	Astilla de pino	Nitrógeno	Finalizado	14/04/2021 10:22:19	14/04/2021 10:22:19	14/04/2021 14:15:19

**Información del ensayo: 210414\_Astilla\_4mm**

Indicadores específicos		Consumo energético (kWh)		Balance	
kWh/kg biomasa: 64.63	kWh/kg char tratado: 0.00	kWh/kg char producido: 357.30	kWh/kg de carbon activo: 94.685.76	kWh/kg de bioaceite: 1.522.28	kWh carbon activo: 7.574.66
kWh/kg char: 3.08	TIC01 - prec: 0.00	TIC05 - prec: 0.00	TIC07 - prec: 0.00	TIC09 - prec: 0.00	TIC11 - prec: 0.11
TIC13 - prec: 0.11	TIC01 - var: 0.45	TIC05 - var: 0.16	TIC07 - var: 0.17	TIC09 - var: 0.25	TIC11 - var: 2.02
TIC13 - var: 0.06	Ratio - prec: 0.11	Ratio - var: 3.84	Ratio - total: 3.96	Ratio - total (%): 4.18	Motores: 0.39
Motores (%): 0.41	Ratio del sistema: 93.24	Ratio del sistema (%): 93.41	Gas consumido (m3): 247.560.86	Gas emitido (m3): 284.97	Gas generado (m3): -4.994.83
Coste eléctrico (€): 9.47	Coste gas (€): 2.14	Coste total (€): 11.61	Energía consumida (kWh): 94.69		

**Figura 29.. Ejemplo de resultados de ensayo. Fuente: ITE**

Así, para cada ensayo se ha revisado:

- Los indicadores de proceso
- Los indicadores de rendimiento energético
- El correcto registro de las variables introducidas
- Los valores de medida registrados para cada ensayo

Dentro de esta batería de ensayos, los indicadores más representativos a los que se ha prestado atención ha sido al de consumo específico en kWh/kg, tanto de materia prima (residuo/biomasa) empleada como de producto obtenido.

Además de lo anterior, se ha hecho uso de las funcionalidades F1 y F3 (Ver referencia más arriba) para:

- Estudiar las curvas de carga en relación al comportamiento de los consumos de los procesos
- Comprobar el consumo relativo de las diferentes etapas del proceso
- Hacer estudios particulares de consumo energético, como la comprobación del impacto del Standby y la mejora energética y medioambiental de modos específicos de bajo consumo.
- Supervisar el rendimiento y los valores ambientales, de proceso y de consumo energético mediante monitorización en tiempo real.

No obstante, este tipo de análisis, de un carácter más estático y asociado a condiciones particulares del proceso, se han realizado como un ejemplo particular, representativo de la etapa de finalización de proyecto y con la puesta a punto del demostrador. Sin embargo, la herramienta está diseñada y programada para permitir realizar estos análisis en cualquier momento durante el uso del demostrador.

Por otro lado, relativo al estudio de aportación renovable, se ha desarrollado como sigue:

- Por un lado, el estudio de integración de energía solar térmica se descarta por las razones expuestas en el entregable E3.1, al no tener unas condiciones óptimas de integración
- Por otro lado, se conviene que las tecnologías de mayor interés son la solar fotovoltaica y la eólica. En concreto, al ser el demostrador de consumo eléctrico, la solar fotovoltaica resulta de gran interés y permite cubrir gran parte del consumo del proceso. Su estudio de integración es continuo y programado en el diseño del SCADA, optando por un criterio de dimensionamiento de cobertura máxima y generación de excedentes, si bien el estudio de excedentes y consecuente estudio económico no se ha abordado en el proyecto, por centrarse en un estudio puramente energético y no tanto económico. La herramienta ha sido diseñada, no obstante, para aceptar distintas curvas de generación energética renovable